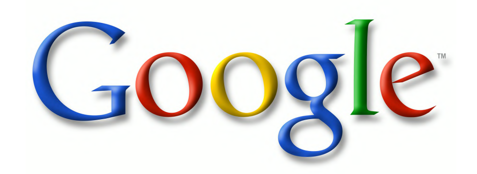

Google



3 3433 06907013 8







JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1850.

ERSTER BAND.



Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

49

NEUN UND VIERZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BARTH, BERLIN, v. BORK, FORCHHAMMER, FRESENIUS, KNOP, REICH, FÜRST zu SALM-HORSTMAR, E. SCHMIDT, SCHNEIDER, WAGNER, WILDENSTEIN.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Viertes und Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Seite

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Zusammenstellung der in den letzten Jahren in dem Gebiete des Magnetismus gemachten Entdeckungen.

Wenn gleich die in den letzten Jahren in dem Gebiete des Magnetismus gemachten Entdeckungen vorzugsweise die physikalischen Verhältnisse der Körper betreffen, so haben dieselben doch andererseits auch für den Chemiker ein hohes Interesse, und es darf daher wohl vorausgesetzt werden, dass eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate, wobei alles weitere Eingehen auf tiefere physikalische Erörterungen vermieden, den Lesern dieses Journals angenehm sein wird.

1. *Ueber die Einwirkung des Magnetismus auf das polarisirte Licht und die polarisirte Wärme.*

Schon in einem frühern Bande dieser Zeitschrift (Bd. XXXVIII, 257 ff.) ist ein Theil der neuern Versuche Faraday's, nämlich seine Versuche über die Einwirkung des Magnetismus auf das polarisirte Licht, angeführt. Es stellt sich durch dieselben das Resultat heraus, dass die Polarisationsebene eines Lichtstrahles, der durch ein durchsichtiges Mittel hindurchgeht, welches sich zwischen zwei Magnetpolen (in der Lage eines Ankers) oder welches sich innerhalb einer von einem starken elektrischen Strome durchflossenen Spirale aus Kupferdraht befindet, — dass die Polarisation eines solchen Lichtstrahles stets in einem bestimmten Sinne aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt wird. Und zwar geschieht in dem zweiten Falle, wo das durchsichtige Mittel sich innerhalb der elektrischen

Drahtspirale befindet und der polarisirte Lichtstrahl sich in der Richtung der Axe dieser Spirale bewegt, die Drehung der Polarisationsebene stets in demselben Sinne, in welchem der Umschwung des elektrischen Stromes in der Spirale erfolgt. In dem ersten Falle aber, wo das durchsichtige Mittel sich in der Lage eines Ankers zwischen den Polen eines Magnets befindet und der polarisirte Lichtstrahl sich in der Richtung von einem Pole zum andern bewegt, erhält man die Richtung, nach welcher die Polarisationsebene gedreht wird, wenn man sich das durchsichtige Mittel selbst durch einen Anker aus weichem Eisen ersetzt denkt; es giebt dann die Richtung der elektrischen Molekularströme, wie sie nach Ampère's Theorie in einem magnetisirten Eisen vorhanden sind, ebenso wie vorhin bei Anwendung der elektrischen Ströme in der Kupferspirale, sogleich die Richtung der Drehung der Polarisationsebene. Hieraus folgt, dass wenn das Auge des Beobachters hinter dem Nordpol des Magnets steht, und der polarisirte Lichtstrahl sich in der Richtung vom Südpol zum Nordpol bewegt, die Drehung der Polarisationsebene in demselben Sinne geschieht, in welchem sich der Zeiger einer vor das Auge des Beobachters gehaltenen Uhr dreht. Bei umgekehrtem Wege des Lichtstrahles, also vom Nord- zum Südpol, ist dann auch die Drehung der Polarisationsebene die umgekehrte.

Die Polarisationsebene eines Lichtstrahles erleidet stets eine Drehung in dem angegebenen Sinne, es mag der zwischen die Pole des Magnets oder in die elektrische Spirale gebrachte feste oder flüssige Körper für sich schon die Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, besitzen, oder nicht. Die Grösse der Drehung ist im Allgemeinen nur gering, und es gehören bedeutende elektrische oder magnetische Kräfte dazu, um überhaupt nur die Drehung wahrnehmen zu können. Sie scheint im Allgemeinen um so stärker zu werden, je stärker lichtbrechend das angewandte Medium ist, je länger also (im Sinne der Undulationstheorie) der polarisirte Lichtstrahl beim Durchgange durch dasselbe der Einwirkung der elektrischen oder magnetischen Kraft ausgesetzt bleibt. Am ausgezeichnetsten erhielt Faraday diese Drehung bei Anwendung des von ihm früher dargestellten Glases aus kieselborsaurem Bleioxyde, welches eine sehr grosse lichtbrechende Kraft besitzt. Eben

wegen seiner stark lichtbrechenden Kraft giebt auch der Schwefelkohlenstoff eine starke Drehung.

Um die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zu vergrössern, wandte Faraday später (Pogg. Ann. LXX, 283.) den Kunstgriff an, dass er die beiden parallelen Flächen eines Glasstückes, durch welche der Lichtstrahl hindurch gehen sollte, durch Versilbern in Spiegel verwandelte, aber auf der einen Fläche einen kleinen Theil am untern, und auf der andern einen kleinen Theil am obern Ende unbelegt liess, und dann dieses Glas so zwischen die Magnetpole einstellte, dass ein Lichtstrahl, welcher durch den untern nicht belegten Theil der vordern Fläche eintrat, von der spiegelnden Belegung der hintern zurückgeworfen wurde nach der spiegelnden Belegung der vordern Fläche, von dieser wieder rückwärts geworfen wurde u. s. f., so dass je nach der Stellung des Glases der Lichtstrahl erst nach drei- fünf- u. s. w. maligem Durchdringen des Glases zu dem obern unbelegten Theile der hintern Fläche wieder austreten konnte. Eine nähere Betrachtung des Vorgangs ergiebt, dass die Einwirkung des Magnets auf den vor- und rückwärts geworfenen Strahl stets in gleichem Sinne geschieht, so dass also durch diese Anordnung wirklich eine Verstärkung der Drehung der Polarisationsebene statt finden muss. Faraday erhielt z. B., als der polarisirte Lichtstrahl einmal durch ein Stück Glas aus kieselborsaurem Bleioxyde hindurchging, eine Drehung von 12°, als derselbe mittelst der spiegelnden Belegungen dasselbe Stück drei Mal durchlief, 36°, als er dasselbe fünf Mal durchlief 60° Drehung der Polarisationsebene. (Bei denjenigen Körpern, welche von selbst ohne Einwirkung eines Magnets oder elektrischen Stromes eine Drehung der Polarisationsebene erzeugen, ist eine solche Verstärkung nicht anwendbar, weil bei ihnen die Wirkung eines Hinganges die Wirkung eines Her- oder Rückganges aufhebt, so dass ein polarisirter Lichtstrahl, wenn er auf die oben angegebene Weise durch an den Enden angebrachte Spiegelung z. B. drei Mal eine Säule von Terpenthinöl durchlaufen hat, keine grössere Drehung der Polarisationsebene zeigt, als wenn er dieselbe einmal durchdrungen.)

Dieser Kunstgriff Faraday's erhält eine um so grössere Bedeutung, da er auch selbst bei solchen Körpern, über welche man in Hinsicht der anzuwendenden Massen frei verfügen könnte,

Vortheile gewährt, weil er verstattet, die auf die Magnetpole aufgelegten, verschiebbaren, als Polstücke dienenden Eisenmassen einander möglichst zu nähern, und doch den Lichtstrahl innerhalb dieser kürzern Entfernung einen 3, 5, 7, 9 u. s. w. Mal längeren Weg in dem Körper zurücklegen zu lassen; die Anwendung eines längern Stücks würde die weitere Entfernung der beiden Polstücke erfordern, und somit eine Schwächung der magnetischen Kraft erzeugen, durch welche der Vortheil der Anwendung eines längern Stücks wieder vernichtet werden kann.

Später hat Matthiessen (*Compt. rend.* *XXIV, 969* u. *XXV, 20* und *173* oder Pogg. Ann. LXXIII, 65 ff.) eine grössere Reihe von verschiedenen Glasarten dargestellt, und in Bezug auf die Einwirkung eines Magnets untersucht. Er giebt an, dass unter 220 dieser Glasarten 23 eine stärkere Drehung erzeugten, als das Faraday'sche Glas; seine reinen Bleisilicate SiO_3, 6PbO und SiO_3, 4PbO sollen mehr als eine doppelt so starke Wirkung erzeugen. Leider aber widerstehen diese beiden letzteren, so wie die meisten dieser 23 Gläser dem Einflusse der Atmosphäre nicht. Steinsalz gab ihm eine Drehung fast so gross als das Faranday'sche Glas (?), Flussspath gab dagegen keine Drehung (?). Das mehrmalige plötzliche Eintreten der mangnetischen Wirkung soll nach ihm Aenderungen in dem Drehungsvermögen hervorbringen (?).

Ebenso wie die Polarisationsebene des Lichtes eine Drehung durch den Magnetismus erfährt, wird auch die Polarisationsebene der Wärmestrahlen (polarisirt durch Säulen aus Glimmerblättchen oder durch Doppelbrechung) durch den Magnetismus gedreht, wenn die polarisirten Wärmestrahlen, einen zwischen den Magnetpolen befindlichen Körper in der Richtung von einem Pole zum andern durchdringen, also genau unter demselben Verhältnisse wie beim Lichte. Die Aenderung im Polarisationszustande der Wärme wurde durch die Wirkung einer Thermosäule, welche von den Wärmestrahlen getroffen wurde, gemessen.

2. *Einwirkung des Magnets auf die sogenannten magnetischen Metalle.*

Mittelst der kräftigsten Elektromagnete, wie solche in der letzten Zeit construirt worden sind, ist es nun auch möglich

geworden, die magnetische Anziehung bei einer Reihe von Körpern wahrzunehmen, welche früher ganz unempfindlich gegen die Wirkung des Magnetismus zu sein schienen. Faraday fand, dass sein grosser Elektromagnet nicht nur anziehend wirkte auf die in der letzten Zeit allein als magnetisch betrachteten Metalle: Eisen, Nickel und Kobalt; sondern auch auf Mangan, Chrom, Cer, Titan, Palladium, Platin und Osmium und ebenso auf die Oxyde und weiteren Verbindungen dieser Stoffe, so fern die andern nicht magnetischen Stoffe nicht in so beträchtlichen Quantitäten den vorgenannten Körpern beigemengt sind, dass die weiterhin zu erwähnende Wirkung des Magnets auf die Massen der nicht magnetischen Körper die Anziehung der magnetischen Stoffe überwiegt. So wird das chromsaure Bleioxyd abgestossen, weil die Anziehung des Magnets zu der darin enthaltenen Chromsäure schwächer ist als die im folgenden Abschnitte zu betrachtende Abstossung des Bleioxyds durch die Magnetpole. Auch das Aluminium ist nach Riess (Pogg. Ann. LXXIII, 619.) magnetisch; nach Poggendorff auch das Silicium.

Nicht ohne Interesse sind die Versuche, welche Faraday über das Verhalten von mehr oder weniger stark magnetischen Flüssigkeiten zwischen den Polen seines kräftigen Elektromagnets angestellt hat. Er bereitete vier Lösungen von Eisenvitriol, die in einer Unze 74 Gran der wasserhaltigen Krystalle enthielt. Er bereitete sodann eine zweite Lösung, indem er ein Volumen der ersten Lösung mit 3 Vol. Wasser verdünnte, und darauf eine dritte Lösung, indem er wieder ein Volumen der ersten Lösung mit 15 Volumen Wasser verdünnte. Die Mengen des Eisensalzes welche sich in diesen drei Lösungen befanden, verhielten sich also wie 16 : 4 : 1. Wenn diese Flüssigkeiten in Röhren aus sehr dünnem (nicht magnetischem) Glase eingeschlossen und zwischen den Polen des Elektromagnets an Coconfäden leicht beweglich aufgehangen wurden, so stellten sie sich axial, d. h. die Längendimensionen dieser Röhren nahmen die Richtung von einem Magnetpole zum andern an. Dasselbe geschah auch, wenn zwischen die Pole des Magnets ein Glasgefäss, gefüllt mit Wasser, Alkohol oder einer anderen nicht magnetischen Flüssigkeit, so gestellt wurde, dass die an dem Coconfaden aufgehangenen und mit den Eisenlösungen gefüllten Röhren innerhalb dieser Flüssigkeiten schwebten und sich in ihnen bewegen konnten. Als

die mit der ersten Lösung gefüllte Röhre sich innerhalb des mit derselben ersten Lösung gefüllten Glasgefässes befand, zeigte diese Röhre kein Bestreben, durch die Einwirkung des Elektromagnets irgend eine bestimmte Richtung anzunehmen. Als dieselbe mit der ersten Lösung gefüllte Röhre innerhalb des mit der zweiten Lösung gefüllten Glasgefässes sich befand, so wurde sie axial gestellt, und ein Gleiches geschah, als sie sich innerhalb des mit der dritten Lösung gefüllten Gefässes befand; offenbar deshalb, weil der Inhalt der Röhre wegen seines grössern Eisengehaltes stärker angezogen wurde, als das von ihr verdrängte gleiche Volumen der zweiten und dritten Lösung. Als eine Röhre mit der zweiten der obigen Lösungen gefüllt wurde, so stellte sich dieselbe innerhalb der im Glasgefässe zwischen beiden Magnetpolen befindlichen ersten (also stärksten) Lösung äquatorial, d. h. mit ihrer Längendimension senkrecht auf die (axiale) Linie, welche beide Magnetpole mit einander verband; sie schien also gewissermassen von den Magnetpolen abgestossen zu werden. Eine eigentliche Abstossung hat aber hier nicht stattgefunden; es wurde nur der Inhalt der Röhre schwächer angezogen als ein gleiches Volumen der von ihr verdrängten concentrirten Lösung, letztere suchte sich also den Polen möglichst zu nähern und verdrängte daher den verdünnten Inhalt der Röhre aus der Nähe der Pole. Wurde die mit der zweiten Lösung gefüllte Röhre in die zweite Lösung gehangen, so zeigte sie kein Bestreben eine bestimmte Richtung anzunehmen; in die dritte Lösung gehangen, stellte sie sich aber axial. Eine mit der dritten Lösung gefüllte Röhre, wurde in den beiden ersten Lösungen äquatorial gerichtet, in der dritten Lösung zeigte sie aber keine Richtkraft.

Als nur ein Magnetpol angewandt und diesem die mit den drei Lösungen gefüllten Röhren in der Luft genähert wurden, so wurden alle drei angezogen; als sie aber sich innerhalb eines mit einer der drei Lösungen gefüllten Gefässes befanden, so ergab sich das nach dem Vorhergehenden zu erwartende Resultat, dass jede Röhre, wenn sie eine stärkere Lösung enthielt, als die umgebende, von den Polen angezogen, wenn sie eine gleich starke Lösung enthielt, nicht bewegt, wenn sie aber eine schwächere Lösung enthielt, von den Magnetpolen zurückgestossen

wurde; letzteres offenbar nur eine Folge der stärkern Anziehung des Magnetpols zu der die Röhre umgebenden Flüssigkeit.

Wenn man Cylinder aus magnetischen Stoffen neben einer Polfläche aufhängt, so richtet sich die Lage, in welcher sich dieselbe in einem stabilen Gleichgewicht befinden, (d. h. in welcher sie ein solches Gleichgewicht besitzen, dass sie wieder in dieselbe zurückkehren, wenn sie ein wenig aus ihr entfernt werden) nach der Grösse der Polfläche im Verhältniss zur Länge der Cylinder, nach der Continuität ihrer magnetischen Masse, nach der grössern oder geringern Stärke des Magnetismus, dessen der angewandte Stoff fähig ist, und nach dem Vorhandensein der grössern oder kleinern Masse der von den Magnetpolen nicht angezogenen, sondern abgestossenen Substanz.

Besondere Beachtung von Seiten der Chemie möchte wohl noch eine Untersuchung von Plücker (Poggend. Annalen Bd. LXXIV, 321 ff.) verdienen, indem sie merkwürdige Verhältnisse der verschiedenen Verbindungen in Bezug auf den Magnetismus kennen lehrt, und eine weitere Ausführung dieser Versuche vielleicht später in mehreren Fällen von grossen Nutzen für die chemische Untersuchung und die Betrachtung gewisser Verbindungen werden kann. Plücker hat sich nämlich bemüht, die Intensität der magnetischen Kräfte der verschiedenen Stoffe näher zu bestimmen. Zu diesem Endzwecke legte er zwei Halbanker auf die beiden Pole seines grossen Elektromagnets, und befestigte dieselben in 6mm Entfernung von einander. An dem einen Arme eines Wagebalkens hing er sodann in einem messingernen Bügel ein Uhrglas mit genau aufgeschliffenem Glasdeckel so auf, dass dasselbe so eben die obere Kante eines jeden der beiden Halbanker, welche auf die Pole aufgelegt waren, berührte, füllte dasselbe mit der zu untersuchenden Substanz völlig an, und äquilibrirte es durch Gegengewichte an dem andern Wagearme. Darauf bestimmte er das Gewicht, welches erfordert wurde, um das Uhrglas von den beiden Ankern abzureissen. Da das Glas selbst, so wie auch der Messingbügel angezogen wurde, so bedurfte das erhaltene Gewicht mit Rücksicht hierauf einer Correktion. Wenn die magnetische Substanz mit andern nicht magnetischen in bedeutender Menge gemischt war, so bedurfte das erhaltene Gewicht noch einer weitern Correktion wegen der Abstossung dieser Körper von Seite des Magnets. Plücker

setzt hierbei voraus, dass wenn zwei kleinste Theilchen magnetischer Substanzen nach einander an dieselbe Stelle gebracht Anziehungen erleiden, die in irgend einem Verhältnisse stehen, sich dieses Verhältniss auch dann nicht ändert, wenn beide Theilchen wieder nach einander an eine und dieselbe andere Stelle gebracht werden. Wenn nun ferner vorausgesetzt wird, dass die Anziehung jedes kleinsten Theilchens, welche dasselbe vom Magnetpol erfährt, nicht durch eine magnetische Einwirkung der benachbarten Theilchen oder durch eine Rückwirkung auf den Magnet eine Veränderung erleidet, so folgt aus der obigen Annahme, dass das Verhältniss der Anziehung der ganzen Massen auch das Verhältniss der Anziehung der einzelnen Theile ist. Plücker überzeugte sich durch den Versuch, dass bei der vorliegenden Untersuchung diese Annahme statthaft wäre, so lange wenigstens, als die magnetische Substanz noch nicht so dicht, dass die magnetische Erregung eines Theiles derselben auf die magnetische Erregung des anderen Theiles einen merklichen Einfluss ausüben konnte. So gaben z. B. vier Lösungen von Eisenchlorid in Wasser, deren Eisenmengen sich wie 8 : 4 : 2 : 1 verhielten, unter der Einwirkung eines gleichstarken Magnets auf das diese Lösungen enthaltende Uhrglas folgende Anziehungen: 3,566 Grm.; 1,783 Grm.; 0,891 Grm.; 0,446 Grm.; es stehen also die Anziehungen in demselben Verhältnisse wie die Eisenmengen der Lösung. Aehnliche Resultate gab höchst feinzertheiltes Eisen, als dasselbe mit verschiedenen Mengen frischen Schweineschmalzes zu einer homogenen Masse verrieben, und in dem erwähnten Uhrglase der Einwirkung des Elektromagnets ausgesetzt wurde.

Plücker hat aus den auf die angegebene Weise angestellten Versuchen die folgende Tafel berechnet, in welcher die Intensitäten des Magnetismus der verschiedenen Substanzen bei gleichen Gewichtsmengen sowohl für sich als auch in chemischer Verbindung mit andern sich finden. Die Intensität des Magnetismus im Eisen ist dabei = 100000 gesetzt.

1.	Eisen	100000
2.	Magneteisenstein	40227
3.	Eisenoxyd No. I*)	500
4.	Eisenoxyd No. II	286
5.	Rotheisenstein	134
6.	Eisenglanz	533
7.	Eisenoxydhydrat	156
8.	Brauneisenstein	71
9.	Künstlicher Blutstein	151
10.	Trocknes schwefelsaures Eisenoxyd	111
11.	Eisenvitriol	78
12.	Gesättigte Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd	34
13.	,, ,, ,, salzsaurem Eisenoxyd	98
14.	,, ,, ,, schwefelsaurem Eisenoxyd	58
15.	,, ,, ,, salzsaurem Eisenoxydul	84
16.	Eisenvitriol in seiner Lösung	126
17.	Schwefelsaures Eisenoxydul in Eisenvitriol	142
18.	Salpetersaures Eisenoxyd in seiner Lösung	95
19.	Salzsaures Eisenoxyd in seiner Lösung	224
20.	Schwefelsaures Eisenoxyd in seiner Lösung	133
21.	Salzsaures Eisenoxydul in seiner Lösung	190
22.	Schwefelsaures Eisenoxydul	219
23.	Eisenchlorid in der Lösung	254
24.	Eisenchlorür	216
25.	Eisenkies	150
26.	Eisenoxydul in der salzsauren Lösung	381
27.	,, ,, ,, schwefelsauren Lösung	462
28.	Eisenoxyd im Hydrat	206
29.	,, ,, Blutstein	168
30.	,, in der salpetersauren Lösung	287
31.	,, ,, ,, salzsauren Lösung	516
32.	,, ,, ,, schwefelsauren Lösung	332
33.	Eisen im Magneteisenstein	55552
34.	Eisen im Oxyd No. I	714
35.	Eisen im Oxyd No. II	409
36.	,, ,, Rotheisenstein	191
37.	,, ,, Eisenglanz	761
38.	,, ,, Eisenoxydhydrat	296
39.	,, ,, Blutstein	240
40.	,, ,, Schwefelkies	321
41.	,, ,, schwefelsauren Eisenoxyd	349
42.	,, ,, Eisenvitriol	385
43.	,, in der Lösung von salpeters. Eisenoxyd	410
44.	,, ,, ,, ,, ,, salzsaurem ,,	737
45.	,, ,, ,, ,, ,, schwefels. ,,	474
46.	,, ,, ,, ,, ,, salzsaurem Eisenoxydul	490
47.	,, ,, ,, ,, ,, schwefels. ,,	594
48.	Nickeloxydul	35
49.	Nickeloxydulhydrat	106
50.	Salpetersaures Nickeloxydul in seiner Lösung	65
51.	Salzsaures Nickeloxydul	100

*) Eisenoxyd No. I war im chemischen Laboratorium der Bonner Universität, No. II in einer chemischen Fabrik für diesen Zweck besonders dargestellt.

52.	Nickelchlorür in derselben	111
53.	Nickeloxydul im Hydrat	142
54.	Nickeloxydul in der salpetersauren Lösung	164
55.	Nickeloxydul in der salzsauren Lösung	171
56.	Nickel im Oxydul	45
57.	„ „ Oxydulhydrat	180
58.	„ in der salpetersauren Lösung	208
59.	„ in der salzsauren Lösung	217
60.	Manganoxydhydrat	70
61.	Manganoxydoxydul	167
62.	Manganoxyd im Hydrat	78
63.	Mangan im Oxydhydrat	112
64.	Mangan im Oxydoxydul	232.

Nach der vorstehenden Tabelle verliert also das Eisen durch Eingehen chemischer Verbindungen seine magnetische Intensität sehr rasch; nur im Magneteisenstein zeigt es wieder eine sehr bedeutende Intensität. Hängt diese Stärke von dem Eisenoxydul ab, dessen Intensität für sich nicht bestimmt werden konnte? Auffallend ist die grosse Abweichung zwischen den verschiedenen Eisenoxyden; Plücker ist geneigt, diese Differenzen von einer geringen Beimengung von Eisenoxydul herzuleiten. In den Salzlösungen scheint durch das Hinzutreten der Säure zu dem Oxyde der ursprüngliche Magnetismus dieses letztern nicht geschwächt, sondern erhöht zu werden. — Das Nickeloxydulhydrat ist viel stärker magnetisch als das Oxydul selbst, indem das hinzutretende Hydratwasser den Magnetismus ungefähr auf das Vierfache verstärkte.

Aus der obigen Tabelle leitet nun Plücker den relativen Magnetismus der Atome der zusammengesetzten Substanzen ab.

„Wenn wir den relativen Magnetismus des Eisens in den verschiedenen chemischen Verbindungen bei gleichem Gewichte desselben bestimmt haben, so ist dies auch der relative Magnetismus der Atome dieser Substanzen, vorausgesetzt, dass diese nur ein einziges Atom Eisen enthalten. Wenn die zusammengesetzten Atome der Verbindungen 2, 3 Atome Eisen enthalten, so müssen wir, um den Magnetismus jener Atome zu finden, die in der Uebersicht gegebenen Atome mit 2, 3 multipliciren. So ist z. B., wenn wir den Magnetismus des Eisenatoms 100000 setzen, der Magnetismus eines Atoms Eisenvitriols ($\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$) gleich 385, während der eines Atoms schwefelsauren Eisenoxydes ($\overset{\dots}{\overline{Fe}}\dddot{S}^3$) gleich 2,349 = 798 ist. — Die vorhergehende Tabelle giebt ferner etwa für den Magnetismus des Nickels im Nickeloxydul die Zahl 45, und im Nickel-

oxyd die Zahl 180. Das Verhältniss dieser Zahlen ist zugleich das Verhältniss des Magnetismus eines Nickeloxydulatoms und des Magnetismus eines Atoms Nickeloxydhydrat. Um diese Zahlen aber mit den auf Eisen und seine Verbindungen sich beziehenden vergleichen zu können, müssen wir dieselbe mit $\frac{369,33}{350,53}$, dem Quotienten des Atomgewichts des Eisens in das Atomgewicht des Nickels multipliciren. — Zu demselben Ende müssen wir den Magnetismus des Mangans im Oxydhydrat ($\dddot{\overline{Mn}} + \dot{H}$), wofür die obige Tabelle giebt 116, zuerst des doppelten Manganatoms wegen mit 2 multipliciren, den Magnetismus des Oxydoxyduls ($\dot{Mn} + \dddot{\overline{Mn}}$), der gleich 230 bestimmt worden, des dreifachen Manganatoms wegen mit 3 multipliciren, und dann beide Male mit $\frac{344,684}{350,527}$, dem Quotienten des Atomgewichts des Eisens in das Atomgewicht des Mangans.

	Zusammensetzung.	Magnetismus des Atoms.	In Lösungen.	Zusammensetzung.	Magnetismus des Atoms.
1. Eisen	Fe	100000	1. Schwefels. Eisenoxydul	$\dot{Fe}\dddot{S}$	594
2. Magneteisenstein	$\dot{Fe} + \dddot{\overline{Fe}}$	166656	2. Schwefels. Eisenoxyd	$\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3$	938
3. Eisenoxyd No. I	$\dddot{\overline{Fe}}$	1428	3. Salpeters. Eisenoxyd	$\dddot{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}^3$	820
4. Eisenoxyd No. II		818	4. Salpeters. Nickeloxydul	$\dot{Ni}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$	219
5. Rotheisenstein		392	5. Eisenchlorür	$Fe\overline{Cl}$	490
6. Eisenglanz		1522	6. Eisenchlorid	$Fe\overline{Cl}_3$	1474
7. Eisenoxydhydrat	$\dddot{\overline{Fe}} + 2\dot{\overline{H}}$	592	7. Nickelchlorür	NiCl	229.
8. Blutstein	$\dddot{\overline{Fe}} + \dot{\overline{H}}$	480			
9. Schwefelkies	FeS^2	321			
10. Schwefelsaures Eisenoxyd	$\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3$	698			
11. Eisenvitriol	$\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{\overline{H}}$	385			
12. Nickeloxydul	$\dot{Ni}$	47			
13. Nickeloxydulhydrat	$\dot{Ni} + \dot{\overline{H}}$	190			
14. Manganoxydhydrat	$\dddot{\overline{Mn}} + \dot{\overline{H}}$	224			
15. Manganoxydoxydul	$\dot{Mn} + \dddot{\overline{Mn}}$	696			

Schon Faraday hat sich überzeugt, dass die magnetischen Stoffe auch bei der stärksten Glühhitze ihren Magnetismus nicht ganz verlieren. Plücker hat (Pogg. Annal. Bd. LXXV. 177, ff.) die Abnahme des Magnetismus mit der Temperaturerhöhung mittelst des oben beschriebenen Apparates gemessen. Anstatt des Uhrglases wurde eine Metallschale genommen, in welcher sich die zu erhitzenden Körper zugleich mit einem Thermometer befanden, (entweder allein oder wie z. B. ein angewandtes Eisenblech mit Sand bedeckt). Es wurde dann wieder das Gewicht bestimmt, welches zum Abreissen der Metallschale erfordert wurde. Es ist nur jede Versuchsreihe unter sich vergleichbar, weil die angewandten Massen in einem nicht weiter bestimmten Verhältnisse standen.

Eisen.		Nickel.		Eisenoxyd.		Manganoxydoxydul.	
Temperatur.	Magnetische Anziehung.	Temperatur.	Magnetische Anziehung.	Temperatur.	Magnetische Anziehung.	Temperatur.	Magnetische Anziehung.
	Grm.		Grm.		Grm.		Grm.
330° C.	96,095	331,25° C.	2,5	264° C.	59,420	175,5° C.	7,610
307	97,130	315	4	230	62,665	142,5	8,010
271	98,450	305	5	206	64,785	125,5	8,345
243,75	99,360	296,25	8	190	65,825	103,5	8,665
207,5	100,688	281	18	162	67,875	93,5	8,820
159	101,995	267,5	30	150	68,935	77,5	8,975
133,75	102,030	250	40	130	70,215	65,5	9,110
125	102,865	233,75	46	118	70,985	61	9,305
108,75	103,240	222,5	50	102,5	71,975	55	9,215
92,5	103,430	198,75	55	90,5	72,755	48,5	9,355
75	103,720	187,5	57	81	73,250	44	9,435
57,5	103,875	172,5	59	70,5	73,590	39	9,445
45,5	104,050	155	61	61	74,335	34,5	9,550
39	104,125	140	63	46,75	74,985	27	9,590
		127,5	64				
		117,5	65				
		106,25	66				
		93,75	67				
		80	68				
		65	69				
		48,75	70				
		32,5	71				

3. *Einfluss des Magnetismus auf die nicht magnetischen Körper.*

a) Auf feste nicht krystallinische Körper oder solche, bei denen wenigstens die Krystallisation nicht in Betracht kömmt.

Faraday fand, dass alle nicht magnetischen Körper von den Polen eines starken Elektromagnets abgetossen werden (*Phil. Transact.* für *1846;* Pogg. Annal. LXIX, 289), und zwar ist die Abstossung an beiden Polen genau dieselbe. In Folge dieser Abstossung sucht der Körper auf dem kürzesten Wege aus Punkten stärkerer magnetischer Wirkung zu den Punkten schwächerer magnetischer Wirkung überzugehen.

Wird ein cylindrischer mit einer Spirale von Kupferdraht versehener Eisenstab vertical gestellt, und durch einen starken elektrischen Strom magnetisch gemacht, so wird eine zur Seite dieses Poles an einem langen Coconfaden herabhängende Kugel von chemisch reinem (also eisenfreiem) Wismuth abgestossen; ihr Schwerpunkt bewegt sich also von dem Cylinder hinweg. Befindet sich die Kugel grade vertical über der Kante, so wird sie nicht zur Seite bewegt, weil über derselben der Magnetismus am stärksten ist. Bringt man die Kugel nahe über den Pol innerhalb der Kante, so wird beim Erregen des Magnetismus des Eisenkerns die Kugel gegen den Mittelpunkt des Poles, also wieder von der Kante hinweggetrieben; hängt die Kugel über dem Mittelpunkte selbst, so erleidet sie keine Verrückung in ihrem Schwerpunkte. Bei diesen Versuchen war die Kugel nur leicht beweglich gemacht in einer horizontalen Richtung; giebt man der Kugel auch eine gleiche Beweglichkeit in vertikaler Richtung, so wird auch nach dieser Richtung eine Abstossung sich zeigen. Hängt man z. B. (wie es Plücker gethan hat) die Wismuthkugel an dem einen Arme einer empfindlichen Wage auf, und äquilibrirt sie durch Gewichte auf der andern Seite, so wird sie auch in denjenigen Punkten, in welchen vorhin keine Seitenbewegung sich zeigte, weil die Abstossung gerade nach oben gerichtet war, nämlich über der Kante und über dem Mittelpunkte der Polfläche, nach oben zurückgestossen werden; und durch Zulage von Gewichten lässt sich sogar die Grösse der Zurückstossung bestimmen. Ueber anderen Punkten der Polfläche, wo die Abstossung schief nach oben gerichtet ist, wird die mittelst

eines Coconfadens an dem Wagebalken aufgehangene Wismuthkugel sich seitwärts bewegen, aber auch zugleich in die Höhe steigen.

Legt man unmittelbar auf die Polfläche ein Blatt Papier und streut fein gepulvertes Wismuth darauf, so wird dieses Pulver beim Klopfen mit dem Finger auf dieses Papier sich so verschieben, dass es von der Polkante aus nach aussen und nach innen sich bewegt, und einen ringförmigen Raum oberhalb der Kante freilässt, (Eisentheile würden gerade umgekehrt an der Kante sich anhäufen).

Setzt man auf die Polfläche einen kegelförmigen Aufsatz, der sich in einer stumpfen Spitze endigt, so wird rings um ihn herum die Wismuthkugel abgestossen; auf dem über die Spitze gehaltenen und mit Wismuthpulver bestreuten Papiere wird beim leisen Klopfen mit dem Finger nur ein kleiner kreisförmiger Raum über der Spitze frei.

Legt man den cylindrischen Magnet horizontal, und setzt man der einen Polfläche wieder den oben erwähnten kegelförmigen Aufsatz an, so wird die Wismuthkugel, wenn sie in einerlei Höhe der Spitze desselben gegenüber hängt, zurückgestossen. Wird anstatt der Wismuthkugel ein cylindrisches dünnes Stäbchen aus Wismuth in seinem Schwerpunkte an einem Coconfaden gerade vor dieser Spitze nach Art einer Magnetnadel aufgehangen, so dass es sich mit seiner Längendimension in einer horizontalen Ebene bewegen kann, so wird dieses Stäbchen nicht nur seiner ganzen Masse nach von dem Magnetpole abgestossen, sondern es nimmt auch eine bestimmte Stellung an, so dass es mit der Richtung von seinem Mittelpunkte zur Polspitze (der verlängerten Axe des Eisenkernes) einen rechten Winkel bildet. Verrückt man dasselbe aus dieser Lage, so kehrt es wieder in dieselbe zurück; diese Gleichgewichtslage ist also eine stabile. Bei einer schiefen Lage ist nämlich die eine Hälfte des Wismuthstabes dem Magnet näher als die andere, und wird daher stärker abgestossen, als die entferntere; das Wismuthstäbchen muss sich also bewegen, bis es die vorhin bezeichnete Stellung, rechtwinklig gegen die Verbindungslinie seines Mittelpunktes mit der Polspitze, in welcher beide Hälften gleich weit von dem Magnet entfernt sind, angenommen hat. Befindet sich das Wismuthstäbchen mit seiner Längendimension gerade in der Richtung der

Axe des Eisencylinders, (also mit seinem einen Ende der Polspitze gegenüber), so wird es auch herumgedreht; sein Gleichgewicht ist aber ein labiles, d. h. sobald es ein wenig aus dieser Lage nach rechts oder links bewegt wird, geht es weiter bis zu der vorhin als stabil bezeichneten Gleichgewichtslage.

Stellt man den Magnet wieder vertikal, und setzt einen kegelförmigen Aufsatz darauf, der sich nicht in eine Spitze, sondern in eine scharfe Schneide (1 Zoll und mehr lang) endigt, und hängt das vorher schon gebrauchte an dem Coconfaden befestigte Wismuthstäbchen so auf, dass sein Mittelpunkt (also der Punkt, wo der Faden umgeschleift ist) sich dicht über der Mitte der Schneide befindet, so hat das Wismuthstäbchen zwei Gleichgewichtslagen. Die eine derselben, wenn es nämlich seiner Länge nach gerade über der scharfen Schneide und mit derselben parallel liegt, ist instabil, d. h. wenn es ein wenig aus derselben gedreht wird, so kehrt es in dieselbe nicht wieder zurück; es bewegt sich dann weiter bis zur zweiten Gleichgewichtslage, welche stabil ist, wobei es mit seiner Längendimension sich gerade senkrecht auf die Länge der Schneide stellt. Denn nur in dieser Lage ist die abstossende Wirkung auf beide Hälften des Cylinders gleich gross. Wäre der Coconfaden an einem Wagebalken wie vorhin aufgehangen, so würde das Wismuthstäbchen auch nach oben sich bewegen. Wird das Wismuthstäbchen seitwärts in grösserer Entfernung aufgehangen, so verschwindet die Einwirkung der besondern Form der Schneide, und es wird der Körper abgestossen, wie von einer einzelnen Polspitze.

Die eben beschriebenen Versuche werden geeignet sein, die Stellungen, welche das Wismuthstäbchen über einer ausgedehnten Fläche eines Magnetpoles, und ausserhalb derselben annimmt, leicht verständlich zu machen, indem die Kanten annähernd wie jene Schneide wirken. Bei Faraday's Versuchen betrug der Durchmesser der kreisförmigen Polfläche 2½ Zoll, das Wismuthstäbchen war 2 Zoll lang, 0,33 Zoll breit und 0,2 Zoll dick. Lag der Drehpunkt oder Aufhängepunkt des Wismuthstäbchens dicht über dem Mittelpunkte der Fläche, so konnte dasselbe jede beliebige Richtung annehmen; die Abstossung erfolgte allein in der Richtung nach oben. Lag der Drehpunkt etwas seitwärts vom Mittelpunkte, so drehte sich der Stab, bis er zuletzt der

Linie parallel war, welche den Drehpunkt mit der verlängerten Axe verband. Wenn der Drehpunkt nahe am Rande, aber ausserhalb lag, und der Stab bildete einen bestimmten Winkel mit der Linie von seinem Drehpunkte nach dem Mittelpunkte der Polfläche, so waren die Bewegungen des Stabes unsicher und schwankend; wurde der Winkel des Stabes mit der angegebenen Linie verkleinert, so drehte sich der Stab in die Richtung des Radius; wurde der Winkel vergrössert, so ging der Stab auswärts und stellte sich zuletzt senkrecht gegen die vorhin bezeichnete Linie. Die letztere Lage nahm der Stab jedes Mal an, wenn sein Drehpunkt etwas weiter von der Kante entfernt war. Natürlich wird für diese Versuche der Schwerpunkt des Wismuthstäbchens auf gleiche Weise, wie der Schwerpunkt einer Kugel bewegt. — Durch das Vorstehende finden auch die von Oersted über einem würfelförmigen Polstücke mit einem Wismuthstäbchen angestellten Versuche ihre Erklärung. (Pogg. Ann. LXXV, 445.)

Wendet man anstatt des cylindrischen Magnets einen hufeisenförmigen Magnet an, so kann das Wismuth der Wirkung beider Pole ausgesetzt werden, und die beiden Pole lassen sich bequem einander nähern oder entfernen (das magnetische Feld lässt sich verkleinern oder vergrössern), wenn man auf jeden Pol ein Stück Eisen, das sich verschieben lässt, legt, und die zu untersuchenden Stoffe zwischen die einander zugekehrten Enden dieser Polstücke (Halbanker) bringt. Es wird dann die Bewegung und Drehung eines innerhalb der beiden Polstücke an einem Coconfaden aufgehangenen Wismuthstückchens von der magnetischen Einwirkung beider Pole abhängig sein, und die Erscheinungen müssen sich auch ändern nach den Gestalten, welche die einander zugewandten Enden dieser Polstücke haben, ob sie spitz oder schneidig sind, ob jedes Ende nur eine Schneide oder zwei übereinander liegende trägt, ob die zugewandten Enden eine grössere Fläche bilden u. s. w. Es gilt auch hier als Gesetz, dass das Wismuthstückchen stets so bewegt wird, dass es von Punkten stärkerer Wirkung auf dem kürzesten Wege zu den Punkten schwächerer Wirkung übergeht. Es möge daher genügen, nur einige Fälle hier noch zu betrachten.

Befindet sich eine Wismuthkugel, welche an einem Coconfaden herabhängt, gerade in der Mitte zwischen beiden Polen,

(die hier der Einfachheit wegen, als in stumpfe Spitzen endigend betrachtet werden mögen), und in der Linie, welche beide Pole verbindet, so bleibt sie in Ruhe; wird sie auf dieser Linie dem einen Pole genähert, so wird sie beim Erregen des Magnetismus im Eisen nach der Mitte zurückgetrieben; bleibt sie zwar gleich weit entfernt von beiden Polen, wird sie aber etwas zur Seite aus der Mitte jener Linie (also in senkrechter Richtung auf dieselbe) verschoben, so wird sie durch die Magnetkraft beider Pole noch weiter seitwärts nach aussen getrieben. Werden zwei Wismuthkugeln in der die Pole verbindenden Linie, jede einem Pole zunächst aufgehangen, so werden beide Kugeln durch den Magnetismus nach der Mitte getrieben, (scheinen sich also anzuziehen); wurden die beiden Kugeln seitwärts von der die Pole verbindenden Linie in gleichen Abständen von dieser und den Polen aufgehangen, so werden sie beide durch den Magnetismus auswärts getrieben (scheinen sich also abzustossen).

Wendet man nicht eine Kugel, sondern einen Cylinder oder sonst länglich geformtes Stück von Wismuth an, und hängt es zwischen den beiden Magnetpolen auf, so hat es nur dann eine stabile Gleichgewichtslage, wenn seine längste Dimension auf der die Pole verbindenden Linie senkrecht steht. Diese Lage möge als die äcquatoriale bezeichnet werden. Wenn seine längste Dimension in der Richtung der die Pole verbindenden Linie liegt (diese Lage möge axial heissen), so ist sein Gleichgewicht nur labil; wird es ein wenig aus derselben entfernt, so dreht es sich weiter bis zur äquatorialen Lage.

Aehnlich dem Wismuth verhalten sich alle übrigen Stoffe ausser den oben unter Nr. 2 als magnetisch angeführten. Wismuth zeigt diese Erscheinung sehr stark; deshalb wurde es im Vorhergehenden speciell genannt. Ebenfalls noch stark abgestossen werden Phosphor und das schwere Faraday'sche Glas (kieselborsaures Bleioxyd). Bei den Metallen, welche sehr gute Leiter der Elektricität sind, und bei welchen die Abstossung durch den Magnet nur gering ist, namentlich beim Kupfer werden diese Abstossungserscheinungen gestört durch die Abstossungen oder Anziehungen, welche von dem Magnetpole auf die in dem Kupfer beim Entstehen und Verschwinden des Magnetismus im Eisenkern (beim Eintreten und Aufhören des magnetisirenden elektrischen *Stromes*) und dann auch durch seine Drehung

inducirten elektrischen Ströme, ausgeübt werden. Die Erscheinungen, welche ein gerade wie vorhin der Wismuthstab aufgehangener Kupferstab darbietet, sind folgende: Steht derselbe unter einem schiefen Winkel gegen die äquatoriale und axiale Lage, macht er z. B. mit beiden Linien Winkel von 45°, so geht er beim Entstehen des Magnetismus ein wenig auf die axiale Lage zu (Folge der Wirkung des Magnetpols auf die im Kupfer beim Entstehen des Magnetismus inducirten Ströme), bleibt aber bald stehen, und behauptet diese Lage mit einiger Hartnäckigkeit (Folge der Wirkung des Magnets auf die durch eine entstehende Drehung inducirten elektrischen Ströme); wird der elektrische Strom unterbrochen, so springt das Kupfer zurück mit einer solchen Gewalt, dass es zwei bis drei Umdrehungen macht (Folge der Einwirkung des Magnetpols auf die durch das Verschwinden des Magnetismus im Kupfer inducirten Ströme).

Weber und Poggendorff (Berichte der Berl. Akad. 1848. S. 319 ff.) ist es auch gelungen durch die blosse Einwirkung einer Spirale aus 3 Centner Kupferdrath ohne Eisenkern, durch welche der Strom von 24 Elementen aus platinirtem Blei und Zink geleitet wurde, einen Wismuthstab abzulenken.

b) Einwirkung des Magnetismus auf flüssige nicht magnetische Körper.

Wenn man ein Uhrglas mit einer nicht magnetischen Flüssigkeit füllt, und dasselbe auf die Kanten der beiden, auf den Magnetpolen ruhenden bis auf eine Entfernung von wenigen Millimetern entfernten Halbanker eines starken Elektromagnets setzt so wird diese Flüssigkeit, so bald der elektrische Strom eintritt und Magnetismus erregt, an den Kanten zurückgestossen. Eine magnetische Flüssigkeit, z. B. eine Lösung von Eisenchlorid wird dagegen von diesen Kanten angezogen. Als Blut diesem Versuche unterworfen wurde, so zeigte sich bei einer Beobachtung mittelst eines Mikroskops das Wasser abgestossen, aber die Blutkügelchen trotz ihres Eisengehaltes stärker als das Serum.

Bringt man zwischen beide Halbanker ein Gefäss, mit welchem eine nur wenig aufsteigende und senkrecht auf die Verbindungslinie der Pole gerichtete Glasröhre verbunden ist, und füllt das Gefäss so weit mit einer nicht magnetischen Flüssigkeit dass dieselbe auch einen Theil der Röhre ausfüllt, so sieht man beim Eintreten des Magnetismus die Flüssigkeit in der Röhre

etwas steigen; die Flüssigkeit wird also abgestossen. (Plücker in Pogg. Ann. LXXIII, 567 ff.)

Faraday füllte ganz dünne Glasröhren (eines nicht magnetischen Glases) mit verschiedenen nicht magnetischen Flüssigkeiten, und hing sie ähnlich wie vorhin den Wismuthstab auf; sie wurden abgestossen und stellten sich äquatorial.

c) Auf gasförmige Körper.

Die Versuche, welche Faraday anfangs anstellte, um eine Abstossung der gasartigen Körper durch die Magnetpole zu erhalten, indem er lufthaltige und luftleere Röhren in verschiedenen Gasarten zwischen den Polen der Elektromagnete untersuchte, führten zu keinem Resultate. Später ergaben sich jedoch mehrere Verfahrungsarten, um die gleichfalls abstossende Wirkung der Magnetpole auf die Gasarten mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Man versehe die beiden auf die Magnetpole gelegten Halbanker mit konisch zugespitzten Ansätzen, und nähere die Spitzen einander bis auf 1 — 3 Millimeter. Unterhalb der Spitzen entwickele man sodann die gefärbten Gase, so dass dieselben zwischen den Spitzen aufsteigend eine farbige Gassäule darstellen. Zweckmässig ist es, die Halbanker und diese Gassäule mit einem Glaskasten zur Abhaltung unregelmässiger Luftströmungen zu umgeben. Sobald dann der Magnetismus nach der Schliessung der elektrischen Kette in den Polspitzen erregt wird, so theilt sich die farbige Gassäule, die z. B. bei angewandtem Jodgase violett ist, und bildet in der Aequatorialebene ein Parabel, die namentlich an den innern Seiten durch ihre violette Farbe sich sehr markirt. So zeigen sich als abgestossen durch die Pole des Magnets in der atmosphärischen Luft: Die Gase von Jod, Brom, Chlor, salpetriger Säure, ebenso sichtbarer Wasserdampf, Quecksilberdampf. Alle die genannten Gase werden also stärker von dem Magnet abgestossen als die atmosphärische Luft, welche sie umgiebt. (Plücker, Pogg. Ann. LXXIII, 551 ff.)

Um auch das Verhalten nicht gefärbter Gase zwischen den Magnetpolen untersuchen zu können, wandte Faraday (*Philos. Mag. Ser. III. Vol. 31, S. 401.* Pogg. Ann. LXXIII, 256 ff.) folgendes Verfahren an. Er leitete das zu untersuchende Gas durch eine zu einer Spitze ausgezogene Röhre unter oder über die einander sehr genäherten Spitzen der beiden Halbanker, je

nachdem das Gas leichter oder schwerer war, als die atmosphärische Luft. Im ersten Falle entstand also eine zwischen den Magnetpolen aufsteigende, im zweiten Falle aber eine zwischen denselben herabsteigende Gassäule. In die Ausströmungsröhre war, ehe sie an das Gasometer mittelst einer Kautschukröhre angebunden wurde, ein Stückchen Fliesspapier mit ein wenig Salzsäure befeuchtet eingeschoben, so dass die Gase, bevor sie zur Oeffnung austraten, sehr wenig salzsaures Gas aufnahmen. Ober- und unterhalb der Polspitzen, je nachdem das Gas leichter oder schwerer war als die Luft, wurden nun in äquatorialer Richtung drei Glasröhren von der Länge und Dicke eines Fingers (Fangröhren) so aufgestellt, dass die mittelste gerade über oder unter der Auströmungsöffnung des Gases sich befand, die beiden andern aber zu beiden Seiten gleich weit in äquatorialer Richtung abstanden. Vor den Enden dieser Röhren, welche sich ausserhalb des magnetischen Feldes befanden, waren Stückchen Fliesspapier mit ein wenig Ammoniakflüssigkeit getränkt an Kupferdrähten aufgehangen. Wenn die elektrische Kette nicht geschlossen, also kein Magnetismus im Eisen vorhanden war, so ging der Strom des Gases gerade durch die mittelste der drei Fangröhren, wie solches sofort aus den über oder unter dieser gebildeten Salmiakdämpfen erhellte. (Zur Abhaltung unregelmässiger Luftströmungen wurde um das magnetische Feld eine schirmende Kammer aus dünnen Glimmertafeln gebildet.) Sobald jedoch der elektrische Strom und mit ihm der Magnetismus eintrat, so erschienen, wenn das Gas stärker als die atmosphärische Luft abgestossen wurde, die Dampfsäulen von Salmiak an den beiden Seitenröhren, ein offenbarer Beweis, dass der Gasstrom aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt und äquatorial hinweg getrieben worden. Bei diesem eben angegebenen Verfahren wurden die Gasarten in Bezug auf die atmosphärische Luft untersucht; sollte das magnetische Feld zwischen den Polen mit anderen Gasen angefüllt, und die zu prüfenden Gase in Bezug auf diese untersucht werden, so blieb der Apparat wie vorher, nur wurde anstatt der durch Glimmertafeln lose zusammengesetzten Kammer, ein Kasten oder Trog aus doppeltem Wachspapier gebildet und oben durch Glimmertafeln gedeckt; in diesen Kasten wurden die Gase geleitet, welche statt der atmosphärischen Luft angewendet werden sollten. In anderen Ver-

suchen wurde auch eine Glasglocke angewendet, welche mit dem die Atmosphäre bilden sollenden Gase gefüllt wurde. Die Richtung der Ströme des eintretenden, etwas Salzsäure enthaltenden Gases wurde durch angenähertes mit Ammoniak befeuchtetes Papier oder Verbreitung von ein wenig Ammoniak in der Glocke sichtbar gemacht. Jedes Gas also, welches in der Atmosphäre eines anderen äquatorial getrieben wurde, wurde stärker abgestossen, oder war stärker diamagnetisch, wie es Faraday bezeichnet hat, als das letztere; jedes Gas, das in einem anderen axial ging (nach den Polen des Magnets zu, was sich leicht durch eine Verstellung der beiden äussern Fangröhren aus der äquatorialen Richtung in die axiale nachweisen liess,) wurde schwächer abgestossen (oder könnte auch wohl magnetisch angezogen werden), war also weniger diamagnetisch.

In der *Luft* wurde ein Strom gewöhnlicher Luft durch den Elektromagneten nicht abgestossen; Stickstoff wurde schwach abgestossen; Sauerstoff (von oben herabgehend) ging nicht äquatorial, sondern axial, ist also schwächer diamagnetisch als die Luft; Wasserstoff zeigt sich stark diamagnetisch; Kohlensäure ebenfalls diamagnetisch (wurde durch Gefässe mit Kalkwasser, welche unter die, dies Mal unterhalb der Magnetpole befindlichen Fangröhren gestellt waren, erkannt); Kohlenoxydgas hält Faraday für stärker diamagnetisch als Kohlensäure; Stickstoffoxydul fand er mässig aber deutlich diamagnetisch; Stickstoffoxydul gab keine recht deutlichen Resultate; salpetrigsaures Gas schwach diamagnetisch (?); ölbildendes Gas war wieder gut diamagnetisch, ebenso Steinkohlengas; ebenso war schwefligsaures Gas, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Kieselfluorgas, Ammoniak, Chlor, Jod, Brom, Cyan (letzteres stark) diamagnetisch. Der Sauerstoff scheint also unter allen am schwächsten diamagnetisch, und möchte diese Eigenschaft auf mehrere seiner Verbindungen mit übertragen.

Als der Kasten aus Wachspapier mit *Kohlensäure* gefüllt war, so ging die atmosphärische Luft durch die Einwirkung der Magnetpole axial, ebenso Sauerstoff; Stickstoff äquatorial; Wasserstoff, Steinkohlengas, ölbildendes Gas, Salzsäure und Ammoniak zeigten sich schön diamagnetisch; ebenso Kohlenoxydgas,

das also diamagnetischer ist als die Kohlensäure. Stickstoffoxydul ging schwach äquatorial, Stickstoffoxyd dagegen axial.

Im *Steinkohlengase* ging die atmosphärische Luft axial, aber nicht stark; Sauerstoff ging stark axial und wenn gerade viel Salmiakrauch gebildet wurde, blieb derselbe an den Magnetpolen hängen. Wurde plötzlich der elektrische Strom unterbrochen, hörte also die magnetische Kraft der Pole auf, so sank die Wolke niederwärts durch ihr Gewicht, stieg aber sogleich wieder bis zum Pole, wenn der Magnet wieder durch Schliessen des Stromes in Thätigkeit gesetzt wurde. Stickstoff ging axial; ölbildendes Gas, Kohlenoxydgas, Kohlensäure waren mehr oder weniger diamagnetisch.

Im *Wasserstoffgase* ging die Luft axial, und ebenso der Sauerstoff. Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas (letzteres stark), und Chlor waren diamagnetisch im Wasserstoffgase, dagegen schien das Chlorwasserstoffgas axial zu gehen.

Da sich Sauerstoff und Stickstoff so sehr verschieden in Bezug auf die Stärke ihrer Abstossung durch die Magnetpole verhalten, versuchte Faraday die atmosphärische Luft durch die blosse Wirkung der Magnetpole in ihre beiden Bestandtheile zu zerlegen, jedoch ohne Erfolg.

Plücker hat (Pogg. Ann. LXXIII, 379 ff.) noch auf eine andere Weise den Einfluss des Magnetismus auf die Gasarten nachgewiesen. Er liess aus dünnem Messingblech ein Gefäss anfertigen, welches das magnetische Feld zwischen beiden Halbankern seines Elektromagneten, wenn der kürzeste Abstand zwischen ihnen noch 5 Millimeter betrug, ziemlich ausfüllte, ohne jedoch die Polfläche zu berühren. In eine Seitenfläche dieses Gefässes war eine dünne Glasröhre luftdicht eingekittet, und es wurde durch geringes Erwärmen des Messinggefässes mit der Hand und darauf folgende Abkühlung ein Tröpfchen Alkohol in die Röhre gebracht, so dass er in der Nähe des Gefässes zur Ruhe kann. Als nun der Magnetismus in den Polen erregt wurde, wich der Alkoholtropfen sogleich 3 Millimeter in der Röhre nach aussen und kehrte dann, als die Kette geöffnet wurde, also der Magnetismus wieder verschwand, genau wieder in die frühere Lage zurück. Die Luft war also in Folge der diamagnetischen Abstossung durch den Elektromagneten ausgedehnt

worden, und hatte sich nach dem Verschwinden des Magnetismus wieder auf das ursprüngliche Volumen zurückgezogen.

d) Die Intensität des Diamagnetismus verschiedener Substanzen.

Plücker (Pogg. Ann. LXXIV, 356) hat das oben bei der Bestimmung der Intensität der magnetischen Substanzen angewendete Verfahren auch auf die Bestimmung der Intensität des Diamagnetismus der verschiedenen Substanzen oder der Grösse der Abstossung, welche dieselben durch den Magnetismus erfahren, ausgedehnt. Er füllte das von dem Arm einer Wage herabhängende Uhrglas mit der zu untersuchenden Substanz, setzte dieselbe durch ein Gegengewicht in der anderen Wagschale ins Gleichgewicht und näherte sie bis zur Berührung der Kanten der beiden nur wenige Millimeter noch von einander entfernten Halbanker. Das Uhrglas und der Messingbügel, welcher es trug, waren sehr schwach magnetisch; doch betrug die Anziehung beider durch die Magnetpole stets noch mehr als die Abstossung der geprüften im Uhrglase befindlichen diamagnetischen Substanzen. Es wurde daher bei jedem Versuche das Gewicht bestimmt, welches erfordert wurde, um das Uhrglas mit seinem Inhalte von den beiden Halbankern abzureissen. Der Unterschied zwischen dem Gewichte, welches erfordert wurde, um das leere Uhrglas abzureissen und demjenigen, welches erfordert wurde, um das mit einer diamagnetischen Substanz gefüllte Uhrglas abzureissen, gab die Grösse der diamagnetischen Abstossung dieser letzteren Substanz durch den angewendeten Magnet. Plücker hat die gewonnenen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Diamagnetische Abstossung bei gleichem Volumen.	Diamagnetische Abstossung bei gleichem Gewichte.
Wasser	100	100
Alkohol I.*) (0,813 spec. Gew)	93	114
Alkohol II. (0,871 spec. Gew.)	122,5	143
Schwefeläther	93	127
Schwefelkohlenstoff	129	102
Schwefelsäure	64	34
Salzsäure	114	102
Salpetersäure	71	48
Geschlagenes Ochsenblut	122,5	—
Gesättigte Lösung von gelbem Blutaugensalz	86	70
Gereinigtes Kochsalz; gepulvert	—	79
Wismuthoxyd, gepulvert	—	35
Schwefelblüthe	—	71
Terpenthinöl	107	123
Quecksilber	314	23
Phosphor	175	100

Die erste Zahlenreihe dieser Tabelle giebt die diamagnetische Abstossung gleicher Volumina; für pulverförmige Substanzen konnte diese Angabe natürlich keine Bedeutung haben. Die zweite Zahlenreihe giebt die diamagnetische Abstossung bei gleichem Gewichte, wenn dieses Gewicht auf gleichmässige Weise in einer und derselben Form vertheilt ist. Auffallend ist, dass das gelbe Blutlaugensalz diamagnetisch abgestossen wird, während das rothe Blutlaugensalz magnetisch angezogen wird.

e) Einfluss der Temperatur auf die diamagnetische Abstossung.

Auf die eben bezeichnete Weise konnte Plücker auch den Einfluss der Temperatur auf die diamagnetische Abstossung bestimmen. Er brachte z. B. Wismuth in eine Messingschale und setzte ein Thermometer hinein, dessen Kugel, um sie beim Erstarren des Wismuth vor dem Eindrücken zu schützen, mit einer messingenen Hülle umgeben war. Der Raum zwischen Kugel und Hülle war durch ein flüssiges Amalgam ausgefüllt. Wurde das Wismuth durch Gewichte an dem andern Arme des Wagebalkens ins Gleichgewicht gebracht, dann über einer Lampe bis zum Schmelzen und darüber erhitzt, und schnell so über die beiden Halbanker gebracht, dass die Messingschale deren

*) Der Alkohol I. war aus der chemischen Fabrik, der Alkohol dagegen gewöhnlicher Brennspiritus. Plücker vermuthet, dass der erstere durch die Rectification etwas eisenhaltig geworden.

Kanten in zwei Punkten berührte, (was durch eine Drehung des Ständers, auf welchem der Wagebalken lag, um 90° leicht auszuführen war) so konnte die Grösse der diamagnetischen Abstossung bei den verschiedenen Temperaturen, welche das Thermometer zeigte, gemessen werden. Plücker hatte es wieder so eingerichtet, dass die leere Schale etwas magnetisch angezogen wurde; die Verringerungen dieser magnetischen Anziehung durch das hinzugefügte Wismuth gaben sofort die diamagnetischen Abstossungen, welche das Wismuth bei der gerade vorhandenen Temperatur erlitt. Die folgende Tabelle giebt die so erhaltenen diamagnetischen Abstossungen des Wismuths:

Temperatur.	Diamagnetische Abstossung. Grm.
311,56°	0,055
255°	0,055
251,25°	0,375
250°	0,675
247,5°	0,800
242,5°	0,855
221,25°	0,940
176,25°	0,975
148,75°	0,995.

Eben so die die magnetische Anziehung durch die Temperaturerhöhung verringert wird, eben so wird also auch die diamagnetische Abstossung verringert. Die Aenderung des Aggregatzustandes, indem das Wismuth aus dem flüssigen Zustande in den festen überging, brachte keine auffallende Veränderung in der Zunahme der diamagnetischen Abstossung hervor. Eben so wenig zeigte sich eine auffallende Veränderung beim Erstarren des Stearins und des Schwefels; bei beiden Substanzen erzeugte die Erhitzung bis über ihren Schmelzpunkt überhaupt keine bemerkbare Veränderung in der Kraft, mit welcher sie von den Polen des Magnets abgestossen wurden. Reines Quecksilber zeigte beim Erhitzen ebenfalls keine Verringerung seiner diamagnetischen Abstossung. Ein unreines Quecksilber zeigte sich bei niederer Temperatur magnetisch, bei höherer dagegen diamagnetisch, wahrscheinlich in Folge der beigemengten magnetischen Substanzen, deren Magnetismus bei zunehmender Temperatur abnahm.

Das Verhalten der Gasarten in Bezug auf ihren Diamagnetismus beim Erwärmen prüfte Faraday mit der oben (S 22.) schon erwähnten Vorrichtung auf die Weise, dass er in die

Mündung der Ausströmungsröhre einen schraubenförmigen Platindraht einführte und dessen Enden mit einer galvanischen Kette, welche im Stande war, den Draht glühend zu erhalten, verband. Oberhalb der Fangröhren waren thermometrische Vorrichtungen angebracht, um zu bestimmen, durch welche Röhre der aufsteigende Luftstrom ging. Es zeigten sich bei diesen Versuchen sämmtliche erhitzte Gase, welche der Prüfung unterworfen wurden, diamagnetisch in der Luft; eben so zeigte sich erhitzte Luft, Kohlensäure, Sauerstoff in einem kalten Gase gleiches Namens. Erkältete Luft (bis 0° F.) ging bei einem Versuche Faraday's in Luft von gewöhnlicher Temperatur axial, wurde also übereinstimmend mit dem Vorhergehenden weniger abgestossen.

Diese Abstossung der erhitzten Gase zeigt sich noch auf eine höchst interessante Weise durch die Einwirkung des Magnetismus auf die Flamme, welche zuerst von Bancalari entdeckt, und dann von Zantedeschi, Faraday (*Philos. Magaz. Ser. III, Vol. 31, p. 401.* Poggend. Annal. LXXIII, 256) und Plücker (Poggend. Annal. LXXIII, 549) bestätigt wurde. Bringt man an die beiden Halbanker eines starken Elektromagnets konische Verlängerungen an, befestigt dieselben in einer sehr geringen Entfernung einander gegenüber und bringt die Flamme einer Kerze oder einer Spirituslampe in die Nähe dieser einander gegenüberstehenden Pole, so erfährt die Flamme eine Einwirkung durch dieselbe. Steht die Flamme seitwärts der axialen Linie, welche beide Polenden verbindet, so wird sie nach aussen getrieben; steht sie gerade in der Mitte in der axialen Linie, so wird dieselbe, wenn sie so tief steht, dass ihre Spitze sich gerade in der axialen Linie befindet, bloss an der Spitze herabgedrückt; wird sie höher gehoben, so wird sie immer weiter herabgedrückt, und getheilt, und die beiden Theile seitwärts getrieben, so dass sie ungefähr das Ansehen eines gegen die axiale Linie senkrecht gestellten Fischschwanzes annimmt; wird sie noch weiter gehoben, so wird die Flamme noch mehr herabgedrückt und ihre Spitzen auf beiden Seiten ganz herabgebogen. Beim Schliessen des Stromes nimmt die Flamme nicht gleich die Gestalt an, welche sie nach einigen Secunden zeigt, weil eine gewisse Zeit nöthig ist, ehe der Magnetismus im Eisen seine ganze Stärke erreicht, beim

Oeffnen der Kette tritt dagegen der ursprüngliche Zustand plötzlich wieder ein. Diese Wirkung auf die Flamme findet ihre Erklärung in der Abstossung, welche die erhitzte Luft und die durch das Verbrennen gebildeten Gase durch den Magnet erleiden, eine Abstossung, welche nach dem Vorhergehenden stärker ist als die Abstossung der atmosphärischen Luft von gewöhnlicher Temperatur. Berücksichtigt man gleichzeitig diese Abstossung und das Bestreben der erhitzten Luft überhaupt wegen ihrer grösseren Leichtigkeit in die Höhe zu steigen, so erklären sich alle Erscheinungen, welche die Flamme unter der Einwirkung eines Magnets darbietet. Eben so wie die Flamme verhält sich der heisse Rauch eines Räucherkerzchens, einer Cigarre, einer ausgeblasenen mit Grünspan gefärbten und daher noch fortglimmenden Wachskerze. Die Rauchsäule wird von den Magnetpolen abgestossen, und, wenn sie gerade durch die Verbindungslinie der beiden Pole hindurchgeht, getheilt, und steigt rechts und links als besondere Säule empor. Rückt man den glimmenden Docht tiefer, dass der Rauch weniger erhitzt zwischen den Polen anlangt, so ist die Abstossung eben wegen der geringeren Erwärmung viel geringer. Da die erhitzte Luft seitwärts getrieben wird, so strömt von den Polen her kältere und sauerstoffhaltige Luft hinzu; wo diese die Flamme trifft, zeigt sich eine lebhaftere Verbrennung. Wenn man zwei Halbanker anwendet, welche eine ausgedehntere Polfläche (vielleicht 1 Zoll im Durchmesser) haben, und welche in der Richtung der axialen Linie mit Oeffnungen von ungefähr ½ Zoll durchbohrt sind, dieselben bis auf 0,3—0,4 Zoll einander nahe bringt, und eine Lichtflamme zwischen dieselben stellt, so wird beim Schliessen des elektrischen Stromes die Lichtflamme durch die Oeffnungen der Polstücke (also in der Richtung der axialen Linie) hindurchgetrieben; der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass die Oeffnungen Punkte sind, welche weniger magnetisch sind als die umgebenden Kanten. War die angewandte Flamme gross, (ein Baumwollenflocken, der mit Aether getränkt ist), so erhielt Faraday vier Arme aus der Flamme, zwei in der äquatorialen Richtung und die beiden andern durch die Oeffnungen in den Halbankern.

f) Einfluss des Magnetismus auf krystallinische Körper.

Versuche über die Einwirkung des Magnets auf organische Substanzen, namentlich von faseriger Struktur, leiteten Plücker zu

Versuchen über das Verhalten krystallinischer Körper zwischen den Polen eines starken Elektromagnets. (Poggend. Annal. Bd. LXXII, S. 315 und die lateinisch geschriebene Einladungsschrift zur Feier des Geburtstags des Gründers der Bonner Universität Friedrich Wilhelm III. im Jahre 1849). Er untersuchte zuerst eine grüne Turmalinplatte, wie sie zum Polarisiren des Lichtes gebraucht wird; sie war 12mm lang, 9mm breit und 3mm dick; ihre Längendimension ging parallel mit ihrer krystallographischen und optischen Axe. Die Masse der Platte war magnetisch wegen des vorhandenen Eisens. Als die Platte so zwischen den genäherten Magnetpolen an einem Coconfaden aufgehängt wurde, dass ihre Längendimension, also ihre optische Axe in der Richtung des Aufhängefadens lag, stellte sich die Platte wegen ihres Magnetismus mit ihrer Breitenrichtung in die axiale Richtung; so blieb auch ihre Stellung bei weiterer Entfernung der Pole oder beim Wegnehmen der an die Halbanker angesetzten konischen Verlängerungen. Wurde die Platte dagegen so aufgehängt, dass entweder die Richtung ihrer Breite oder ihrer Dicke mit der Richtung des Coconfadens zusammenfiel, ihre Längenrichtung also, oder die Richtung ihrer krystallographischen und optischen Axe in beiden Fällen sich in horizontaler Ebene bewegen konnte, so stellte sich in beiden Fällen, als die Pole der Halbanker nicht sehr nahe standen, die Platte so, dass ihre Längsrichtung oder ihre optische Axe sich äquatorial stellte; als magnetischer Körper hätte sie sich mit dieser Längendimension in die axiale Linie einstellen sollen, und sie würde dies auch gethan haben, wenn beide Pole der Platte und damit zugleich auch einander sehr genähert worden wären. Es wurde also in diesem Versuche trotz der magnetischen Anziehung die Richtung der optischen Axe abgestossen; diese Abstossung musste daher bei der angewandten Entfernung der beiden Pole stärker sein als die magnetische Anziehung. Als Plücker einen dunkelbraunen Turmalinkrystall von 36mm Länge und 4,5mm Dicke zwischen den möglichst nahegestellten Polspitzen schwingen liess, nahm derselbe seines magnetischen Inhaltes wegen die axiale Lage an; als aber die Polspitzen weiter entfernt wurden, so nahm die Kraft, welche ihn in axialer Richtung festhielt immer mehr ab; bei weiterer Entfernung der Polspitzen

wandte sich der Krystall und stellte sich in die äquatoriale Richtung; es wurde also auch hier seine optische Axe und zugleich seine ganze Masse stärker diamagnetisch abgestossen als seine magnetischen Bestandtheile angezogen wurden. Wenn die Polspitzen so weit genähert waren, dass der Krystall sich zwischen denselben axial mit seiner Länge stellte, so ging er beim Heben oder Senken ebenfalls aus der axialen Lage in die äquatoriale Lage über.

Es wäre möglich gewesen, dass die Abstossung der Längendimension allein durch die diamagnetische Abstossung bewirkt worden wäre, welche die magnetische Anziehung überwunden hätte. Aber auch dieser Einwand wurde hinweggeräumt, als Plücker eine Platte aus Doppelspath anwandte, welche senkrecht auf die optische Axe geschliffen war, und an einem Coconfaden zwischen den Magnetpolen so aufhing, dass ihre optische Axe in einer horizontalen Ebene schwingen konnte. Diese Platte gehörte zu einem Polarisationsapparate und diente dazu, um die bekannten isochromatischen Ringe im polarisirten Lichte zu zeigen. Die Masse dieses isländischen Doppelspathes ist diamagnetisch; sie wird also abgestossen; die längste Dimension besass diese Platte in der Richtung senkrecht auf die optische Axe, die kürzeste in der Richtung dieser Axe. Wenn die Pole einander sehr nahe, so überwog die diamagnetische Abstossung die Abstossung der optischen Axe; die Platte stellte sich mit ihrer grössten Dimension äquatorial, mit ihrer optischen Axe also axial (in der Richtung der Magnetpole). Wurden dagegen die Pole weiter entfernt, so drehte sie sich um 90°, ihre grösste Dimension war von einem Pole zum andern gerichtet, und ihre optische Axe stand äquatorial. Es war also die Abstossung der Axe stärker als die diamagnetische Abstossung der Masse. Eben so verhielten sich auch die übrigen optisch negativen Krystalle des Berylles, Dioptases und Vesuvians, so dass Plücker das Gesetz aufstellt (S. 17 jener Einladungsschrift): Wird ein optisch negativer und einaxiger Krystall zwischen den Magnetpolen aufgehangen, so wird seine optische Axe von jedem der beiden Pole zurückgestossen. Wenn man die Pole weiter entfernt, so nimmt diese die optische Axe abstossende Kraft langsamer ab, als die diamagnetische Abstossung oder magnetische Anziehung der Masse. — Als Plücker den zweiaxigen Glimmer,

der ebenfalls ein negativer Krystall ist, untersuchte, so zeigte sich, dass beide optische Axen des Glimmers abgestossen wurden, und er schliesst deshalb, dass beide Axen der zweiaxigen negativen Krystalle von den Magnetpolen mit gleicher Kraft zurückgestossen werden.

Hankel machte in Pogg. Annal. LXXV. 122 in Folge seiner Ansicht über diese Erscheinungen schon darauf aufmerksam, dass es weiteren Untersuchungen überlassen bleiben müsste zu entscheiden, ob nicht ebenso wie es optisch negative und positive Krystalle gäbe, auch hier ein Unterschied eintreten würde, dass nämlich die optische Axe, wie bei einigen Krystallen abgestossen, bei andern umgekehrt angezogen würde. Faraday entdeckte dann, dass gewisse Krystalle, welche deutliche Spaltungsflächen haben, wie Wismuth, Arsenik (beide rhomboëdrische Krystalle) zwischen den Magnetpolen sich so stellen, dass eine Linie, welche auf dieser vollkommenen Spaltungsfläche senkrecht steht (Magnekrystallaxe von ihm genannt), von den Magnetpolen angezogen erscheint. Plücker führt diese Wirkung darauf zurück, dass er die optische (oder krystallographische Haupt-)Axe nicht wie bei den frühern Krystallen von den Magnetpolen abstossen, sondern anziehen lässt. Er findet auch bei den Krystallen des Quarzes und des Zinnsteins ein gleiches Verhalten, so dass er das obige Gesetz allgemeiner aufstellt: Ein jeder Magnetpol zieht die Axe eines einaxigen Krystalls an oder stösst sie ab, je nachdem der Krystall ein optisch sogenannter positiver oder negativer ist. Ebenso erweitert er das Gesetz für zweiaxige Krystalle dahin, dass in diesen zweiaxigen Krystallen die Linie, welche den Winkel der optischen Axen halbirt, entweder angezogen oder abgestossen wird, und es lasse sich diese Wirkung im Allgemeinen erklären, wenn man annimmt, dass in den positiven Krystallen jede optische Axe mit gleicher Kraft angezogen, in den negativen dagegen mit gleicher Kraft abgestossen werde. Das schwefelsaure Eisenoxydul, in welchem die beiden optischen Axen auf einander senkrecht stehen, genügte unter allen untersuchten Krystallen den aus obigem Gesetze gemachten Folgerungen nicht. Wie sich das schwefelsaure Nickeloxydul in Beziehung auf vorstehendes Gesetz verhält, hat Plücker wegen Mangel an geeigneten Krystallen nicht untersucht. — Auch das rasch abgekühlte Glas wurde in Folge seiner durch die schnelle Ab-

kühlung erlangten krystallographischen Struktur zwischen den Polen des Magnets gerichtet.

Der Einfluss des Magnetismus auf die Krystallisation zeigt sich auch in folgenden von Plücker angestellten Versuchen. Er liess in einem Kohleustücke zwischen den Polen des starken Electromagneten geschmolzenes Wismuth erstarren; es zeigte sich dann, dass die Richtung der Spaltungsfläche des so erkalteten Wismuths senkrecht auf der Verbindungslinie beider Pole stand. Wenn Wismuth in einer runden messingenen Schale zwischen den Polen des Electromagnets erstarrte, so richtete sich die Schale mit diesem erstarrten Wismuth, wenn sie später zwischen diesen Magnetpolen an Coconfäden aufgehangen wurde, stets so, dass sie dieselbe Stellung wie während des Erstarrens einnahm. Durch ihre Form kann die Schale keine Drehung erfahren, das Einstellen in eine bestimmte Richtung ist also allein Folge des Einflusses des Magnetismus auf die, wie vorhin näher angegeben, hervorgerufene Krystallisation. Für die Mineralogie und Krystallographie können Untersuchungen, wie die im Vorstehenden beschriebenen, nicht ohne Interesse bleiben, weil durch sie die Möglichkeit gegeben ist, die Verhältnisse der Krystallisation und der optischen Axen auch selbst noch an Bruchstücken von undurchsichtigen Krystallen nachzuweisen.

4) *Kurze Mittheilung der versuchten Erklärungen der beschriebenen Erscheinungen.*

Faraday scheint der Ansicht zu sein, dass alle Substanzen mit Rücksicht auf ihr Verhalten gegen den Magnetismus wirklich in zwei Klassen zu theilen seien, von denen die einen nur magnetisch angezogen, die andern aber nur diamagnetisch abgestossen werden. Er deutet ferner als auf eine annehmbare Erklärung für die diamagnetische Abstossung auf inducirte Ströme hin, welche unter dem Einflusse des Magnets in der abgestossenen Substanz hervorgebracht würden, und welche in ihrer Richtung denjenigen, welche in einer magnetischen Substanz unter gleichem Einflusse des Magnets im Sinne der Ampèreschen Theorie entstehen würden, gerade entgegengesetzt wären.

Reich (Pogg. Annal. LXXIII, 60.) machte Versuche über die Abstossung einer an einer Drehwaage aufgehangenen Wismuthkugel. Näherte er den *Nordpol* eines Magnets der Wismuth-

kugel, so wurde dieselbe abgestossen, näherte er sodann von derselben Seite her, auf welcher sich der Nordpol befand, auch einen Südpol derselben Wismuthkugel, so wurde die Abstossung verringert; die durch den Nordpol abgestossene Kugel wurde also scheinbar von dem Südpole angezogen. Weber (Verhandlg. der königl. sächs. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig. Sitzung vom 28. Aug. 1847; Pogg. LXXIII, 241) fühlt sich nun in Folge dieses Versuches veranlasst, mit grösster Wahrscheinlichkeit den Schluss zu machen, dass der Grund der diamagnetischen Kraft nicht in den unveränderlichen metallischen Wismuththeilchen, sondern in einem zwischen ihnen beweglichen imponderablen Bestandtheile zu suchen sei, welcher bei Annäherung eines Magnetpoles verschoben und nach Verschiedenheit dieses Poles verschieden vertheilt wird, und glaubt hierdurch die oben schon angedeutete Ansicht Faraday's über die Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen durch elektrische Induktionsströme fester begründen zu können. Er suchte dann diese Vertheilung eines imponderablen Bestandtheiles in dem abgestossenen Körper noch durch zwei Versuche zu unterstützen. In dem einen brachte er eine Magnetnadel (oder vielmehr den Magnetstab eines Magnetometers) unter den Einfluss von vier Magnetpolen, so dass neben jedem Pole der Nadel sich zwei Magnetpole befanden, aber so angeordnet, dass die Einwirkung zweier Pole auf das eine Ende der Nadel durch die Einwirkung der andern beiden Pole auf das andere Ende der Nadel in Beziehung auf die Richtung derselben aufgehoben wurde, und die Nadel gerade so schwang, als ob diese vier Magnetpole nicht vorhanden gewesen wären. Wurde dann zwischen die zwei vor (oder neben) einem Ende der Nadel liegenden Magnetpole (zwischen einem Nord- und Südpol) ein Wismuthstab gelegt, so wich die Nadel gerade nach der entgegengesetzten Seite aus, als wenn an die Stelle des Wismuths ein Eisenstab gelegt wurde. In einem zweiten Versuche stellte Weber eine Spirale aus Kupferdraht auf den Pol eines starken Elektromagnets, und verband ihre beiden Enden mit einem empfindlichen Galvanometer. Als nun in die oberhalb des Magnetpoles (dessen Kraft constant erhalten wurde) befindliche Spirale ein Wismuthstab hineingestossen und dann wieder zurückgezogen wurde, so schlug das *Galvanometer grade* umgekehrt aus, zeigte also einen entgegenge-

setzten Strom an, als wenn bei denselben Bewegungen ein Eisenstab angewandt worden wäre. In beiden Versuchen verhielt sich das Wismuth also grade umgekehrt wie das Eisen; wenn also in dem magnetischen Eisen im Sinne der Ampére'sche-Theorie elektrische Molecularströme von einer bestimmten Richtung bestehen, so müssen nach dem Vorhergehenden, wenn eben elektrische Ströme die Erscheinung hervorbringen sollen, grade entgegengesetzte elektrische Strömungen entstehen in einem Wismuthstabe, welcher an der Stelle des Eisenstabes den Wirkungen von Magneten ausgesetzt wird.

Wenn ein elektrischer Strom entsteht und vergeht, so erregt er bekanntermassen durch Induktion in dem ganzen Umfange eines benachbarten Leiters einen elektrischen Strom, der im ersten Fall der Richtung des entstehenden Stromes entgegengesetzt, im zweiten Falle mit dieser Richtung gleich gerichtet ist. Gleiche Ströme erregt ein Magnet beim Annähern und Entfernen oder bei dem Entstehen und Verschwinden seiner Kraft in einem benachbarten Leiter. Diese Ströme haben aber nur so lange Dauer, als der elektrische Strom oder der Magnetismus entsteht oder vergeht, überhaupt sich in seiner Wirkung auf den benachbarten Leiter ändert. Diese Ströme konnten also im Wismuth, welches sich in der Nähe eines Magnets befand nicht continuirlich vorhanden sein; Weber nimmt deshalb an, dass durch den Magnet in dem Wismuthstabe elektrische Molecularströme durch Induktion erzeugt werden, welche jedes einzelne Atom umfliessen, und für deren Aufhören kein Grund da ist. Diese elektrischen durch Induktion im Wismuth erregten Molecularströme haben nun grade die entgegengesetzte Richtung als die elektrischen Molecularströme, welche man im Sinne der Ampère'schen Theorie um jedes einzelne Eisenmolekül sich bewegt denkt, wenn der Eisenstab genau denselben magnetischen Einflüssen, wie das Wismuth, ausgesetzt wird. Es werden diese Molecularströme in Wismuth und Eisen sich in Bezug auf Anziehung und Abstossung gemäss der bekannten Gesetze gerade entgegengesetzt verhalten müssen.

Es wird also in dieser Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen diese Abstossung als auf polarer Vertheilung beruhend aufgefasst, und Poggendorff (Pogg. Annal. LXXIII, 475) suchte *diese polare Abstossung* noch durch zwei andere Ver-

suche nachzuweisen. Dieser Ansicht gemäss muss in einem dem Nordpole eines Magnets gegenüberstehenden Wismuthstabe die dem Nordpol zugewandte Seite einen Nordpol erhalten, also gerade umgekehrt wie bei einem an derselben Stelle befindlichen Eisenstabe, welcher an dem dem Nordpole des Magnets zugewandten Ende einen Südpol erhält. Poggendorff hing einen Wismuthstab neben dem einen Pole z. B. dem Nordpoles eines kräftigen Elektromagnets auf. Wenn nun eben eine solche polare Vertheilung im Wismuthstabe eingetreten wäre, dass die dem Nordpole zugewandte Seite desselben einen Nordpol enthielte, so müsste ein neben dem Nordpole des Elektromagnets gehaltener Südpol eines Stahlmagnets diese dem Nordpol zugewandten Seite des Wismuthstäbchens anziehen. Der Versuch zeigte, dass sich das Wismuthstäbchen in dem angegebenen Sinne bewegte. Bei einem zweiten Versuche hing er einen Wismuthstab zwischen den beiden Polen eines Elektromagnets auf, und setzte diesen in Thätigkeit, so dass der Wismuthstab in äquatorialer Stellung sich befand. Sodann umgab er den Wismuthstab gleichsam als wäre er die Nadel eines Multiplicators, mit einer Spirale aus Kupferdraht, deren Windungen den Wismuthstab bei seiner äquatorialen Lage rechtwinklig umgaben, und liess durch diese Spirale einen elektrischen Strom gehen; der Wismuthstab wurde schwach, aber unverkennbar abgelenkt und zwar in solcher Weise, dass man in ihm eine Polarität voraussetzen musste, in welcher jede seiner Seiten mit dem ihm zugewandten Magnetpole gleichnamig magnetisch war.

Hankel hat (Pogg. Annal. LXXV, S. 110) den Versuch gemacht, alle die bisher besprochenen Erscheinungen aus der einfachen Abstossung der Magnetpole zu erklären. Er nimmt dabei an, dass die magnetische Kraft bei ihrem Durchgange durch die Körper einen Widerstand finde, und dass dieser Widerstand an die Masse des eingeschalteten Körpers übertragen werde. Er zeigt, wie hieraus folgt, dass die diamagnetischen Körper stets von denjenigen Punkten, wo die magnetische Kraft grösser ist, nach solchen, wo sie kleiner ist, hingetrieben werden, und erklärt dadurch alle über die Abstossung der verschiedenen Körper gemachte Erfahrungen. Dieser Einwirkung werden auch die magnetischen Stoffe unterworfen sein, (was *auch aus* *Webers* Theorie der inducirten Ströme folgt), sie

wird nur bei ihnen wegen des Vorwaltens der magnetischen Anziehung nicht sichtbar; die Faraday'sche Ansicht, dass die verschiedenen Stoffe entweder magnetisch angezogen oder diamagnetisch abgestossen würden, wäre also nicht die richtige; die diamagnetische Abstossung wäre allen Stoffen gemeinsam. Die Versuche, welche eine Polarität in dem zwischen den Magnetpolen befindlichen Wismuthstabe aufzuzeigen scheinen, erklärt Hankel eben so leicht als einfach durch den Widerstand welchen das Wismuth dem Durchgange der magnetischen Kraft entgegen setzt. In allen den oben zur Darlegung dieser Polarität beschriebenen Versuchen war ein System von Magneten vorhanden, und entweder wurde durch Aenderung in demselben eine andere Anordnung und Vertheilung der magnetischen Kraft hervorgebracht, wodurch der Wismuthstab eine Bewegung aus der Lage, in welcher er stärker afficirt wurde, in eine andere machte, in welcher diese Wirkung geringer war; oder wenn der Wismuthstab selbst bewegt wurde, so vernichtete er, wo er hinbewegt wurde, einen Theil der magnetischen Kraft, welcher sich nach seiner Hinwegnahme wieder herstellte. Dieses letztere gilt namentlich von dem Versuche, bei welchem Weber durch das Eintauchen des Wismuthstabes in eine über einen Magnetpol befindliche Kupferspirale in dieser Spirale einen Induktionsstrom erregte, aber grade den umgekehrten als beim Eintauchen von Eisen; und eben so beim Herausziehen. Das Wismuth vermindert beim Eintauchen in die Spirale die magnetische Kraft (oder die magnetische Strahlung) innerhalb derselben, während Eisen sie vermehrt; beim Herausziehen des Wismuths wird dieselbe also innerhalb der Spirale wieder stärker, beim Herausziehen des Eisens aber schwächer; daher nothwendig die entgegengesetzten Ströme bei Anwendung des Wismuths und des Eisens. Der Versuch von Poggendorff, wo ein von einem Magnetpole abgestossener Wismuthstab von einem neben den Pol gehaltenen entgegengesetzten Pole eines Stahlmagnets scheinbar angezogen wird, findet seine Erklärung dadurch, dass ein grösserer Theil der Kraft auf der einen Seite des Nordpoles des Elektromagnets durch den daneben befindlichen Südpol beschäftigt wird, und daher nicht mehr mit der früheren Stärke auf den Wismuthstab wirken kann, während die andere Seite des Poles ihre Stärke wenig oder gar nicht geändert hat; es treibt also diese

Seite den Wismuthstab weiter fort; es scheint daher, als würde er von dem genäherten Südpol auf der ersten Seite angezogen. Auf analoge Weise lassen sich auch die übrigen Versuche erklären.

Um die Erscheinungen bei den Krystallen zu erklären, nimmt Hankel an, dass, ähnlich wie das Licht die zu den ungleichaxigen Systemen gehörigen Krystalle nicht nach allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit durchdringt, auch die magnetische Kraft, je nach den Richtungen, in welchen sie die Krystalle durchdringt, verschiedenen Widerstand findet. Durch eine einfache Betrachtung zeigt er, dass wenn z. B. bei einaxigen Krystallen der Widerstand, welchen ein Krystall dem Durchgange der magnetischen Kaft darbietet, in der Richtung seiner optischen Axe ein Minimum ist, aber um so grösser wird, einen je grössern Winkel die Richtung dieser Kraft mit der Richtung der optischen Axe einschliesst, und bei senkrechter Richtung auf dieselbe, seinen grössten Werth erreicht, — dass dann scheinbar die optische Axe des Krystalles abgestossen wird. Umgekehrt, wenn dieser Widerstand in der Richtung der optischen Axe ein Maximum, senkrecht darauf aber ein Minimum ist und in den intermediären Lagen um so kleiner wird, je mehr der Winkel zwischen der Richtung der magnetischen Kraft und der Richtung der optischen Axe sich einem rechten nähert, so ergiebt sich, dass der Krystall sich so stellen muss, als ob seine optische Axe angezogen würde. Aehnliche Betrachtungen lassen sich über die zweiaxigen Krystalle anstellen. Auch der Versuch Plückers, in welchem die Doppelspathplatte bei näherer Stellung der Polspitzen mit ihrer breiten Seite sich äquatorial stellte, während sie bei weiterer Entfernung derselben sich um 90° drehte, und also ihre breite Seite in die axiale Linie, ihre optische Axe aber in die äquatoriale stellte, erklärt sich; die Kalkspathplatte muss sich mit ihrer längern Dimension in die äquatoriale Richtung stellen, sobald die von den Magnetpolen auf den Ueberschuss der längern Dimensionen (senkrecht auf die Axe) über die kürzere Dimension (in der Richtung der Axe) ausgeübte Wirkung grösser ist, als das Bestreben den Krystall zu drehen, welches aus dem ungleichen Widerstande der verschiedenen Richtungen entsteht und die optische Axe (welche in der

Richtung der kürzern Dimension liegt) in die äquatoriale Richtung zu bringen sucht.

Auch die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes unter dem Einfluss einer elektrischen Spirale oder eines Magnets hat Hankel aus dem obigen Satze hergeleitet. Es war jedoch, da der Magnet im Sinne der Ampère'schen Theorie als ein System von elektrischen Strömen betrachtet werden kann, nur nöthig, die Drehung der Polarisationsebene unter dem Einflusse einer elektrischen Spirale näher nachzuweisen. Es wird, wie oben unter No. 1 angeführt, die Polarisationsebene stets im Sinne des elektrischen Stromes gedreht; so wie nun ein leuchtender Punkt unausgesetzt schwingt, und den benachbarten Aethertheilchen seine Schwingungen mittheilt, so wird auch die sich ununterbrochen erneuernde elektrische Kraft der Kupferspirale ihre Wirkungen nach aussen auf entsprechende Weise mittheilen. Durch die nach aussen wirkende Kraft dieser vorwärtsschreitenden elektrischen Kreisbewegungen wird nun die Polarisationsebene des Lichtes gedreht, indem diese nach aussen wirkenden Kräfte der elektrischen Kreisströme bei ihrem Durchgange durch das durchsichtige Mittel, z. B. das schwere Faraday'sche Glas, welches in die Spirale gelegt ist, und in welchem die Schwingungen des polarisirten Lichtstrahles erfolgen, einen Widerstand finden und in Folge dessen die Richtung der Schwingungsebenen (und somit auch die Polarisationsebene) drehen. Je länger ein polarisirter Lichtstrahl dieser Einwirkung ausgesetzt bleibt, desto stärker muss die Ablenkung werden. Nach der Vibrationstheorie durchdringt das Licht einen Körper um so langsamer, je stärker er das Licht bricht; es musste also die Polarisationsebene des Lichtes, welches beim Durchgange durch einen Körper der Einwirkung einer elektrischen Spirale ausgesetzt ist, um so stärker abgelenkt werden, je lichtbrechender derselbe ist; und dies bestätigt sich auch im Allgemeinen, wie die schweren bleihaltigen Gläser und der Schwefelkohlenstoff beweisen, welche als stark lichtbrechende Körper auch eine starke Drehung der Polarisationsebene erfahren.

II.

Ueber die Verbindungen der Halogene mit Phosphor.

Von

Dr. *J. H. Gladstone.*

(*Phil. Magaz.* XXXV, 345)

Während meiner vorigen Untersuchung über die Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff hatte ich Gelegenheit, grosse Quantitäten von Phosphorpentachlorid darzustellen. Einige zufällig mit dieser Substanz angestellte Versuche veranlassten mich, überhaupt eine Untersuchung der Verbindnngen des Phosphors mit den Halogenen auszuführen.

Es ist bekannt, dass, wenn man Chlorgas über Phosphor leitet, beide sich energisch verbinden und zuerst eine klare Flüssigkeit bilden, welche aus einer Verbindung von drei Atomen Chlor mit einem Atom Phosphor besteht. Wenn man Brom und Phosphor auf ähnliche Weise zusammenbringt, so entsteht ein ähnliches Terbromür. Mischt man einen Theil Phosphor mit zwölf Theilen Jod, so entsteht eine rothe, feste leicht schmelzbare Substanz, welche eine analoge Verbindung zu sein scheint. Wendet man grössere Quantitäten von Chlor Brom oder Jod an, so erhält man krystallinische Substanzen, welche Verbindungen von fünf Atomen des Halogens mit einem Atom Phosphor sind. Dieselben Penta-Verbindungen entstehen, wenn man zu den drei Atome enthaltenden Verbindungen, eine entsprechende Menge des Halogens zusetzt. Es ist mir nicht gelungen, ähnliche Verbindungen von Cyan und Phosphor zu erzeugen; ich fand sogar, dass Phosphor in einer Atmosphäre von Cyan unverändert überdestillirt werden kann.

Diese Verbindungen bilden eine wohl unterschiedene Klasse von Körpern. Sie sind weder Basen noch Säuren und zerfallen beim Zusammenbringen mit Wasser in die Wasserstoffsäuren der Halogene, also in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff- und in phosphorige oder Phosphorsäure. In dieser Be- unterscheiden sich diese Verbindungen von denen des s mit Phosphor, welche saure Eigenschaften zeigen,

nicht leicht durch Wasser zersetzt werden und sich den Sauerstoffverbindungen analog verhalten.

Es ist bekannt, dass, wenn die Verbindung zwischen Phosphor und dem Halogen durch ein Metallsalz erzeugt wird, dessen elektronegativer Bestandtheil leicht ausgeschieden werden kann, oder mit andern Worten, wenn Phosphor mit Chlor-, Brom- und Jodquecksilber destillirt wird, stets die Ter-Verbindung entsteht. Auf diese Weise erzeugte Davy ein Ter-Fluorid.

Canedella (Ann. d. Pharm. XVIII, 70) zeigte, dass wenn Cyanquecksilber mit Phosphor erhitzt wird, häufig unter heftiger Explosion eine Verbindung in Gestalt eines Sublimates entsteht, welche mit Wasser zusammengebracht in phosphorige Säure und Cyanwasserstoffsäure zerfällt. Bei Wiederholung dieses Versuches fand eine Art von Explosion statt und es entstand eine geringe Menge der von Canedella beschriebenen Substanz. Ein folgender Versuch blieb ohne Erfolg. Das ungewisse Gelingen des Versuches, ferner die Wahrscheinlichkeit, dass sich an der Luft aus der erhaltenen Substanz giftige Dämpfe entwickeln, hielten mich ab, die Untersuchung dieses Körpers weiter fortzusetzen.

Um eine der Ter-Verbindungen mittelst eines Metallsalzes darzustellen, ist es nicht erforderlich, dass das Metallsalz durch die Hitze allein zersetzbar sei. Ich stellte Phosphorterchlorid mit Eisen- und Kupferchlorid dar; ohne Zweifel lassen sich dazu auch andere Metallchloride verwenden. Bleichlorid aber schien nicht durch Phosphor zersetzt zu werden.

Aus der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit welcher zwei Aequivalente des Halogens aus dem Pentachlorid des Phosphors ausgeschieden werden können, geht hervor, dass ohne Schwierigkeit Verbindungen dargestellt werden können, in welchen diese beiden Aequivalente Chlor durch Schwefel oder Sauerstoff substituirt worden sind. Serullas und Wurtz stellten solche Verbindungen dar. Die Leichtigkeit, mit welcher die Penta-Verbindungen zu Ter-Verbindungen reducirt werden, ist meines Wissens noch wenig erwähnt worden. Wenn Chlor-, Brom- oder Jodphosphor, bestehend aus 5 At. Halogen auf 1 At. Phosphor, mit Phosphor erhitzt werden, so findet chemische

Einwirkung statt und das Ganze ist zu der Verbindung mit drei Atomen Halogen reducirt worden. Bei dem Bromphosphor ist die Anwendung von Hitze ganz unnöthig; bei dem Jodphosphor geht die Reduction unter gleichzeitiger Bildung einer Verbindung vor sich, die weniger Phosphor enthielt, sich durch ihre Eigenschaften aber total von den in Rede stehenden Substanzen unterscheidet. Um Terchlorid oder Terbromid des Phosphors, frei von der höhern Verbindung zu erhalten, ist es erforderlich, die zur Reduktion nothwendige Menge Phosphor anzuwenden. Ferner lässt sich Phosphorpentachlorid zu Terchlorid durch einen Strom von Phosphorwasserstoffgas vollständig reduciren. Wenn man dieselben Krystalle von Pentabromid derselben Behandlung unterwirft, so wird augenblicklich eine flüssige Verbindung erzeugt und es entwickeln sich saure Dämpfe; durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases verschwindet die Flüssigkeit gänzlich und es bleibt Phosphor an deren Stelle zurück. Die Reaction hierbei ist jedenfalls dieselbe wie bei dem Chlorid und kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:

$$3PBr_5 + PH_3 = 4PBr_3 + 3HBr$$

und

$$PBr_3 + PH_3 = 2P + 3HBr.$$

Obgleich Phosphorwasserstoff diese Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen zu reduciren vermag, so ist reines Wasserstoffgas ohne alle Einwirkung auf Phosphorpentachlorid und Pentabromid, auf letzteres indess nur bei gewöhnlicher Temperatur. Hitze allein vermag die letztere Verbindung zu reduciren, wenn man einen Strom trockner Luft über dieselbe leitet; das Experiment wird am Besten in einem Wasserbade bei 100° vorgenommen, wobei Brom übergeht und flüssiges Terbromid zurückbleibt. Das eigenthümliche Rothwerden des Pentabromids, das zuerst von Balard beobachtet wurde, lässt sich auf folgende Weise erklären. Wenn die Pentaverbindung schmilzt, so wird sie theilweise zersetzt in Terbromid und freies Brom, durch welches letztere die Flüssigkeit braun gefärbt wird. Beide Körper gehen in Dampfform über und erzeugen ein rothes Gas. An dem kalten Theile des Sublimirgefässes verbinden sich beide wiederum zu der Pentaverbindung und setzen sich in citronengelben Krystallen ab. Es soll indess

durch diese Erklärung keineswegs behauptet worden sein, dass Phosphorpentabromid nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden könne. Auf ähnliche Weise kann auch die höhere Verbindung des Jods mit dem Phosphor durch Hitze allein reducirt werden. Das Pentachlorid hingegen widersteht der Zersetzung durch Hitze. Die relative Verwandschaftskraft zwischen Phosphor und den drei Halogenen, auf welche ich meine Aufmerksamkeit vorzugsweise gelenkt habe, ist nach folgender Reihe: Chlor, Brom und Jod. Phosphorterjodid wird durch Chlor und Brom zersetzt, Terbromid durch Chlor, aber nicht durch Jod, und Terchlorid weder durch Brom noch durch Jod. Ebenso wenn Phosphorterbromid mit Chlorquecksilber destillirt wird, so entsteht Phosphorterchlorid und Quecksilberbromid, welches letztere in der Retorte zurückbleibt. Keine dieser drei Terverbindungen wird direkt durch Sauerstoffgas angegriffen; Phosphorterchlorid wird durch Schwefel bei keiner Temperatur zerlegt; Phosphorterbromid scheint keine bestimmte Verbindung zu erzeugen. Ist aber Sauerstoff oder Schwefel mit Wasserstoff verbunden, so findet doppelte Zersetzung statt. Wasser zersetzt bekanntlich diese Terverbindungen in Wasserstoffsäuren und phosphorige Säure; Schwefelwasserstoff zersetzt nach Serullas Beobachtung Phosphorterchlorid in Chlorwasserstoffsäure und Phosphortersulfid. Eine ähnliche Reaction findet bei dem Terbromid statt, welche durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$PBr_3 + 3SH = PS_3 + 3BrH.$$

Wenn wir die Einwirkung der genannten Metalloide und ihrer Wasserstoffsäure auf die Pentaverbindungen betrachten, so werden wir abermals an die Leichtigkeit erinnert, mit welcher zwei Aequivalente des Halogens abgeschieden werden können. Phosphorpentachlorid wird allerdings durch Brom nicht angegriffen und die Einwirkung des Jods scheint mir ebenfalls nicht deutlich ausgedrückt zu sein; wird aber Phosphorpentabromid, bei dessen Bereitung alles überschüssige Brom vermieden worden war, bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod zusammengebracht, so bildet sich sogleich eine rothe Flüssigkeit und in dem Gefäss befindet sich Terbromid. Zu dieser Reaction ist nur sehr wenig Jod erforderlich. Da sich die Verbindung JBr_5

sehr leicht bildet, so lässt sich die Zersetzung jedenfalls durch folgende Formel ausdrücken:

$$5PBr_5 + 2J = 5PBr_3 + 2JBr_5.$$

Die Einwirkung des Schwefels auf diese Pentaverbindungen ist eine sehr merkwürdige. Wenn Schwefel mit Phosphorpentachlorid gemengt und das Gemenge geschmolzen wird, so findet Verbindung statt, es entsteht eine flüssige und eine krystallinische Substanz, die noch einer gründlichen Untersuchung bedürfen. Mengt man ferner Phosphorpentabromid mit Schwefel, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt, bei Steigerung der Temperatur geht eine Verbindung vor sich, es entwickelt sich der eigenthümliche Geruch von Bromschwefel und es erzeugt sich eine Flüssigkeit, die zum Theil wenigstens aus einer Verbindung besteht, welche sogleich beschrieben werden soll.

Jodwasserstoffsäure reducirt Pentaphosphorchlorid zu Terchlorid, was zuerst von Serullas*) beobachtet worden war, dasselbe fand ich bei dem Pentabromid nicht, selbst das Pentachlorid wurde durch einen Strom von Bromwasserstoffsäure**) selbst in der Hitze nicht angegriffen. Die Protoverbindungen des Sauerstoffs und Schwefels mit Phosphor wirken auf verschiedene Weise ein; der Wasserstoff tritt mit zwei Atomen des Halogens in Verbindung, während der Sauerstoff oder Schwefel in die Phosphorverbindung eintritt. Diese in die Chlorreihe gehörigen Substanzen sind das von Wurtz***) beschriebene Phosphoroxychlorür PCl_3O_2 und das von Serullas****) entdeckte Phosphorsulfochlorid PCl_3S_2. Um diese Sauerstoffverbindung darzustellen, muss die Einwirkung des Wassers moderirt werden, ausserdem findet eine Zersetzung in Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure statt. Am besten lässt sich diese Verbindung darstellen, wenn man die weissen Krystalle von

---

*) *Ann. de chim. et de phys. XXXVIII, 322.*

**) Jod und Bromwasserstoffsäure lassen sich im gasförmigen Zustande vortheilhaft durch die Einwirkung von Jod und Brom auf mit Wasser befeuchtetes, unterschwefligsaures Natron darstellen. Die Reaktion lässt sich durch folgende Formel erklären:

$$NaO, S_2O_2 + HO + Br = NaO, SO_3 + S + BrH.$$

Bei der Bereitung von Jodwasserstoffsäure ist die Anwendung von Hitze nicht erforderlich.

***) *Ann. de chimie et de phys 3e Serie. XX, 472.*

****) Ibid. XLII, 25.

Phosphorpentachlorid in Wasser taucht, wobei sie augenblicklich in das flüssige Oxychlorid verwandelt werden, und letzteres unmittelbar darauf von der überstehenden Flüssigkeit trennt, oder besser, wenn man das feste Chlorid der feuchten Luft aussetzt, bis es vollständig in Oxychlorid umgewandelt ist, wobei sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Eine völlig analoge Verbindung wird erhalten, wenn Phosphorpentabromid nach der einen oder der der andern Weise behandelt wird. Die letztere Methode ist jedenfalls vorzüglicher.

Phosphoroxybromid. Wenn Phosborpentabromid an der feuchten Luft vollständig zersetzt worden ist, so bleibt in dem Gefäss eine röthliche Substanz von zäher Beschaffenheit zurück. Zur Verjagung aller Bromwasserstoffsäure wird diese Substanz erhitzt; bei der darauffolgenden Destillation geht bei 180° ein schwerer Rauch über, der sich in der Vorlage zu einer farblosen, specifisch schweren Flüssigkeit condensirt. Sie mischt sich nicht mit Wasser, wird aber durch dasselbe leicht in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure zerlegt. Sie löst sich in Terpentinöl, Aether und Schwefelsäure; aus der Lösung in letzterer wird sie durch Wasser unverändert gefällt, erleidet aber darauf eine secundäre Zersetzung. Salpetersäure zerstört sie unter heftiger Bromentwickelung. Durch Zusatz von Brom entstehen sogleich gelbe Krystalle von Pentabromid; das Endresultat ist aber eine Flüssigkeit, aus der sich in der Wärme Brom entwickelt wobei die ursprüngliche Substanz unverändert zurückbleibt. Chlor verdrängt das Brom in dieser Verbindung; es entwickeln sich sogleich rothe Dämpfe von Brom, wenn diese Verbindung mit Chlor behandelt wird.

Die Analyse dieser Substanz wurde durch Zersetzen derselben mit Wasser, und Fällen der entstandenen Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise ausgeführt. Das erhaltene Resultat bestätigte die Annahme, dass diese neue Verbindung Phosphoroxybromid sei und die Zusammensetzung PH_3O_2 habe.

0,6245 Grm. dieser Substanz gaben 1,227 Grm. Bromsilber und 0,1514 Phosphorsäure.

0,811 Grm. einer anderen Darstellung gaben 1,605 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie nach der Formel PBr_3O_2.
Phosphor	10,77	—	11,29
Brom	82,50	83,11	83,06
Sauerstoff	—	—	5,65.

Die Bildung dieses Phosphoroxybromids lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$PBr_5 + 2HO = SBr_3O_2 + 2BrH.$$

Es ist mir nicht gelungen, genau den Schmelzpunkt dieser Flüssigkeit zu bestimmen. Er scheint mir zwischen 170° C. und 200° C. zu liegen. Kopp fand, dass durch die Substitution von drei Atomen Chlor durch drei Atome Brom der Siedepunkt um 96° gesteigert wird. Phosphorterchlorid siedet bei 78° C. und Terbromid bei 175° C. (Pierre) und bei 174° C. nach meinen Beobachtungen. Da Phosphoroxychlorid bei 110° C. siedet, so müsste der Siedepunkt des Phosphoroxybromids bei 206° sein; der Versuch aber zeigte, dass der Siedepunkt nicht so hoch ist.

Ich bemerke hierbei, dass bei der Zersetzung des Oxybromids durch Wasser gewöhnlich eine kleine Menge einer harzähnlichen braunen Substanz gebildet wird, die sich nicht in Wasser, auch nicht in Kali und Salpetersäure löst. Sie hat einen charakteristischen Geruch. Ich erhielt dieselbe in keiner zur Analyse hinreichenden Menge. Der geringe Verlust bei der ersten Analyse rührt von der Bildung dieser Substanz her.

Schwefel-Bromverbindung. Wenn man über Phosphorpentabromid einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet, so geht augenblicklich eine Verbindung vor sich; die gelben Krystalle machen einer farblosen oder hellroth gefärbten Flüssigkeit Platz, während Bromwasserstoffsäure sich entwickelt. Freies Brom oder Bromschwefel war dabei nicht zu bemerken. Nach beendigter Einwirkung wurde das neugebildete Produkt in Wasser, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, erhitzt und dann bei 200° destillirt. Es ging eine farblose Flüssigkeit über. Die Analyse zeigte aber, dass diese Flüssigkeit nicht die erwartete Schwefel-Bromverbindung war. Ich nahm an, dass während der Destillation eine Zersetzung stattfindet und versuchte ich deshalb die Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoffgas auf

sorgfältig dargestelltes Phosphorpentabromid. Das Resultat dieser Operation war eine farblose, ein wenig roth gefärbte Flüssigkeit, von hohem specifischem Gewichte, welche in feuchter Luft rauchte und erstickend roch. Durch Wasser wurde dieselbe in sich absetzenden Schwefel und in Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure zersetzt, in der Lösung war demnach Phosphorsulfid, das mit einem Silbersalz einen braunen Niederschlag gab, und kein Schwefelwasserstoff enthalten. Durch Zusatz von Alkali zu dem Wasser ging die Zersetzung noch schneller vor sich. Die Verbindung war in Aether löslich, unlöslich in kalter Schwefelsäure; bei erhöhter Temperatur trat aber Zersetzung ein, die Schwefelsäure wurde roth gefärbt und es entwickelte sich Bromwasserstoffsäure und darauf Bromschwefel. Concentrirte Salpetersäure greift diese Verbindung heftig an, Phosphor und Schwefel werden oxydirt und das Brom wird verflüchtigt. Beim Behandeln mit Brom entstehen sogleich gelbe Krystalle von Phosphorpentabromid. Die Verbindung siedet ungefähr bei 200°, ohne verändert zu werden. Die quantitative Bestimmung ihrer Elemente in der Analyse No. 3 beweist ihre Identität mit der zuerst analysirten Flüssigkeit.

Da das zu diesem Versuche angewendete Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen dargestellt und durch Hindurchleiten durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet worden war, so glaubte ich, dass etwas freies Wasserstoffgas bei der Reaktion mitgewirkt haben könnte, obgleich Wasserstoffgas allein ohne Einwirkung auf Phosphorpentabromid ist. Ich wiederholte deshalb den Versuch mit Schwefelwasserstoffgas, das mittelst Schwefelantimon dargestellt und durch Chlorcalcium getrocknet worden war. Die entstandene farblose Flüssigkeit hatte dieselbe Zusammensetzung, wie die bei dem vorigen Versuche erhaltene. Die Analyse No. 4 giebt die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit.

Die Analysen 1, 3 und 4 wurden durch Oxydation der Flüssigkeit mittelst Salpetersäure ausgeführt; die Analyse No. 2 durch Zersetzen mit Wasser, Fällen des Broms durch salpetersaures Silberoxyd, Erhitzen des Niederschlags mit Salpetersäure, um das zu gleicher Zeit gebildete braune Salz zu zerstören, Bestimmen der Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise, und Hin-

zurechnen des Schwefels, der ungelöst in der wässrigen Lösung enthalten war.

I. 0,200 Grm. Flüssigkeit gaben 0,075 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0702 Grm. Phosphorsäure.

II. 0,373 Grm. gaben 0,07255 Grm. Bromsilber.

III. 0,4445 Grm. gaben 0,173 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,136 Grm. Phosphorsäure.

IV. 0,2965 Grm. gaben 0,124 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0848 Grm. Phosphorsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Phosphor	15,6	—	13,6	12,8
Brom	—	81,6	—	—
Schwefel	5,2	5,0	5,4	5,7.

Diese Zahlen geben aber keine einfache Formel. Nehmen wir eine einfache Verbindung von drei Atomen Terbromid mit einem Atom Tersulfid, so erhalten wir ähnliche Zahlen:

	Berechnet nach der Formel $3PBr_3 + PS_3$.
Phosphor	14,5
Brom	80,1
Schwefel	5,4
	100,0.

Es scheint nicht, als ob ähnliche Verbindungen auch in der Jodreihe existirten. Phosphorpentajodid wird an feuchter Luft schnell zersetzt und liefert kein Oxyjodid. Schwefelwasserstoffgas ist auf Phosphorpentajodid, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als nachdem es im Wasserbade geschmolzen worden ist, ohne Einwirkung.

Es ist zu bemerken, dass durch diese beiden Atome Sauerstoff oder Schwefel die Verbindung des Phosphors mit drei Atomen des Halogens grössere Haltbarkeit erlangt. Während Schwefelwasserstoffgas Phosphorterchlorid oder Phosphorterbromid vollständig zersetzt, so können die drei Atome Chlor aus dem Phosphorsulfochlorid durch Schwefelwasserstoff nicht ausgetrieben werden. Während ferner Metalle, mit Phosphorchlorid oder Phosphorterbromid zusammengebracht, angegriffen werden, bleiben dieselben mit dem Phosphoroxychlorid oder Oxybromid, oder mit der entsprechenden Schwefelbromverbindung unverändert. Eben so bleibt Kalium, das, mit Phosphorterchlorid zusammengebracht sich sogleich entzündet, mit Oxychlorid ganz

unverändert Allerdings werden weniger leicht oxydirbare Metalle, wie Platin und Silber durch Phosphorterchlorid nicht angegriffen, Platin aber wirkt in der Hitze auf Pentachlorid ein und die Verbindung wird vollständig zersetzt. Während endlich die Pentaverbindungen der Halogene mit Phosphor durch hinzugefügten Phosphor reducirt werden, findet eine solche Reduktion bei dem Oxychlorid nicht statt. Letztere Substanz wird eben so wenig durch Jod, Brom und Chlor angegriffen.

Ich versuchte eine Verbindung darzustellen, in welcher zwei Halogene vorkommen; alle meine Versuche, eine derartige Substanz darzustellen, blieben aber fruchtlos. Da Chlor Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid zersetzt, so glaubte ich, dass Chlorwasserstoffsäure eine theilweise, doppelte Zersetzung bewirken möchte, ich fand meine Vermuthung aber nicht bestätigt. Wenn Quecksilberchlorid und Phosphorpentajodid mit einander erhitzt werden, so findet doppelte Zersetzung statt, sie erstreckt sich aber nur auf die drei mit dem Phosphor verbundene Atome, während die beiden anderen Atome Jod frei werden:

$$PJ_5 + 3HgCl = PCl_3 + 3HgJ + 2J.$$

Da sich ein Halogen, Brom z. B., direkt mit der Terverbindung desselben Halogens mit Phosphor verbinden kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich das Halogen auch mit einer anderen Terverbindung verbinden könne. Wenn aber Brom auf Phosphorterchlorid gegossen wird, so sinkt ersteres zu Boden, und die beiden Flüssigkeiten lassen sich nicht mischen. Wird aber etwas Jod zugesetzt, so geht die Verbindung unter grosser Wärmeentwickelung vor sich; beim Erkalten scheidet sich eine rothe Krystallmasse ab, welche dem Phosphorpentabromid ähnelt, das mit überschüssigem Brom dargestellt worden ist. Um nachzuweisen, dass die erhaltene Verbindung wirklich diese Substanz und kein neuer Körper sei, war es nothwendig, sie von der Flüssigkeit zu trennen. Dies konnte weder durch Destillation, noch durch Lösungsmittel, sondern nur auf mechanischem Wege geschehen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Verbindung von Brom und Jod dargestellt und zu derselben Phosphorterchlorid tropfenweise zersetzt, bis sich die Krystalle in beträchtlicher Menge zeigten; die überstehende Flüssigkeit wurde von denselben ab-

gegossen und die Krystalle auf einem porösen Ziegelstein, vor der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft geschützt, getrocknet. Nach dem Trocknen wurden diese Krystalle durch Zersetzen mit Wasser und Fällen der Wasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd analysirt.

0,431 Grm. dieser rothen Krystalle gaben 0,910 Grm. Bromsilber und 0,113 Grm. Chlorsilber.

Diese Mengen entsprechen 88,6 p. C. Brom und 6,4 p. C. Chlor. Augenscheinlich war diese krystallinische Substanz keine Verbindung beider Halogene mit Phosphor, sondern Phosphorpentabromid, das mit einer geringen Menge der Chlorverbindung verunreinigt war. Das Pentabromid erfordert 92,45 p. C. Brom und 7,55 p. C. Phosphor. Die Reaktion scheint auf folgende einfache Weise vor sich zu gehen:

$$PCl_3 + JBr_5 = PBr_5 + JCl_3.$$

Wenn Jod zu Phosphorterchlorid gesetzt wird, so entsteht sogleich eine rothe Lösung. Wird dieselbe etwas über 100° C. erhitzt, so destillirt eine rothe Flüssigkeit über. Die quantitative Analyse zeigte, dass diese Flüssigkeit eine Lösung von Jod in Terchlorid war; Jod ging mit Dämpfen der Verbindung gemengt bei einer Temperatur, die weit unter dem Siedepunkt des Jods lag, in nicht unbedeutender Menge über. Auf ähnliche Weise entsteht auf Zusatz von Jod zu Phosphorterbromid eine rothe Flüssigkeit ohne sichere chemische Zusammensetzung.

Es findet aber eine direkte Verbindung zwischen Phosphor und den Verbindungen der Halogene unter sich statt. Wenn man Phosphor zu flüssigem Chlorjod setzt, so geht sogleich eine Verbindung vor sich, Jod wird frei, und wenn überhaupt eine Doppelverbindung stattgefunden hat, so wird dieselbe in der Hitze in Phosphorchlorid und Jod zersetzt. Wird ferner Phosphor mit den gelben Krystallen von Jodterchlorid zusammengebracht, so entsteht sogleich eine blaue Farbe, die von ausgeschiedenem Jod herrührt und es entsteht eine ähnliche Verbindung, wie bei dem vorstehendem Versuche.

Ehe ich die Verbindung des Broms mit dem Phosphor verlasse, muss ich einer krystallinischen Substanz erwähnen, die ich häufig während der Dauer meiner Untersuchung erhielt, deren Bildung ich aber nicht erklären kann. Ich erhielt dieselbe nur *in sehr geringer* Menge und bei dem Versuche, sie zu reinigen

wurde sie gänzlich zerstört. Bei der Destillation von Phosphorterbromid oder Phosphoroxybromid blieb diese Substanz in einigen Fällen in der Retorte in krystallinischer Gestalt zurück. Sie entstand aus dem gelben Phosphorpentabromid, wenn dasselbe unvollkommen vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft geschützt war, und bevor sich dasselbe in Oxybromid umwandelte. Diese Krystalle waren vollkommen durchsichtig und farblos, wurden durch Wasser zersetzt, schmolzen bei mässiger Hitze über der Spirituslampe und sublimirten darauf. Durch das Schmelzen erlitten diese Krystalle eine Veränderung; anstatt nach dem Erkalten wieder zu krystallisiren, entstand eine Flüssigkeit mit den Eigenschaften des Phosphoroxybromids. Die einzige Analyse wurde mit einer sehr geringen Menge Substanz ausgeführt.

0,1125 Grm. gaben 0,2255 Grm. Bromsilber und 0,048 Grm. phosphorsaure Talkerde.

In 100 Theilen:

Phosphor	12,0
Brom	84,2
Sauerstoff und Verlust	3,8
	100,0.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Substanz mit dem flüssigen Phosphoroxybromid isomer oder eine weniger Sauerstoff enthaltende Substanz ist.

Aus vorstehender Abhandlung ersehen wir, dass der Phosphor bei seiner Verbindung mit den Halogenen Ter- und Pentaverbindungen erzeugt; dass ferner die Verbindungen mit fünf Atomen des Halogens durch gewisse Agentien zu denen mit drei reducirt werden können. Durch die Einwirkung gewisser Elemente und deren Verbindungen mit Wasserstoff wird die verhältnissmässig lockere Verbindung der beiden letzten Elemente fester geknüpft. Unter den bei dieser Reaktion auftretenden Produkten befinden sich Phosphoroxybromid und eine Schwefelverbindung von nicht einfacher Formel. Durch die Vertretung zweier Atome des Halogens durch Schwefel oder Sauerstoff, wird die Kraft, durch welche die zurückbleibenden drei Elemente zusammengehalten werden, vergrössert. Zwei Halogene zusammen können mit Phosphor keine Verbindung bilden.

III.
Beiträge zur Bildungsgeschichte des Dolomits.

Von
Prof. *G. Forchhammer.*

(*Oversigt over det Kongelige Danske Videnskab. Selskabs Forhandlingar. 1849. 5, 6. p. 83.*

Seitdem zuerst Dolomieu auf den Magnesia enthaltenden Kalkstein der Alpen, nach ihm Dolomit genannt, aufmerksam gemacht hat, ist dieser oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen, aber erst nachdem L. v. Buch die wichtige Rolle darthat, die er in den Tyroler Alpen und an mehreren anderen Orten in Deutschland spielt, ist der Einfluss desselben bei der Bildung der Erde anerkannt worden. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia kommen in mannigfaltigen Verhältnissen vermischt in der Erde war, und der Sprachgebrauch hat bis dahin keineswegs festgesetzt, für welche Verbindungen die Namen gewöhnlicher Kalkstein, dolomitischer Kalkstein und Dolomit anwendbar sind.

Die Verhältnisse, die hier die bestimmenden sein müssen, sind einmal die Menge der mit kohlensaurem Kalke gemischten kohlensauren Magnesia, und andererseits die Art und Weise, wie diese beiden isomorphen Salze mit einander verbunden sind. Die übrigen Verhältnisse, Härte, spec. Gewicht, u. s. w. sind hier von geringerer Bedeutung, da sie eben von der Magnesiamenge abhängig sind. Die Struktur des Steines, nehme ich an, kann hier eben so wenig bei Bestimmung der Art, wie beim Kalkstein selbst gelten.

Unsere gewöhnlichen Kalksteine enthalten einen sehr geringen Antheil Magnesia.

Die Kreide von Alindelille in der Nähe von Ringstedt besteht aus:

98,986	kohlensaurem Kalk
0,371	kohlensaurer Magnesia
0,073	schwefelsaurem Kalk
0,045	phosphorsaurem Kalk
0,436	Kieselsäure
0,089	Eisenoxyd und Eisenoxydul
100,000.	

Sie enthielt also ungefähr ¼ p. C. kohlensaure Magnesia.

Der Kalkstein von Faxö enthält:

98,246	kohlensauren Kalk
0,924	kohlensaure Magnesia
0,155	phosphorsauren Kalk
0,276	Eisen- und Manganoxydul
0,399	unlöslichen Rückstand
100,000.	

Er enthält also kaum 1 p. C. kohlensaure Magnesia.

Der blättrige Anthrakolith von Bornholm enthält:

Kohlensauren Kalk	91,62
Kohlensaure Magnesia	1,02
Unaufgelöst in Säuren u. fällbar mit Ammoniak	3,47
Organische Substanzen, Wasser, Verlust	1,89
	100,00.

Hierher gehört nun auch der französiche Frigane-Kalk vom Fusse Gergovias bei Clermont in Mittel-Frankreich, der aus kleinen Süsswasser-Muscheln besteht, welche von Insektenlarven zu Röhren zusammengekittet sind, so wie die, welche die Larven von *Phryganea grandis* und anderen Phryganeenarten in jetziger Zeit bilden. Dieser Kalk enthält:

91,52	kohlensauren Kalk
1,01	kohlensaure Magnesia
2,24	unlöslichen Rückstand
0,58	Eisen- und Manganoxydul
4,65	organische Stoffe, Wasser und Verlust
100,00	

und so verhalten sich die meisten der durch Schalthiere oder Korallen gebildeten Kalksteine, und dieser kleine Theil kohlensaure Magnesia rührt gerade von den organischen Wesen her, welche den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia gesammelt und ausgesondert haben. Ich habe zu einem anderen Zwecke eine grosse Menge Korallen und anderer Seethierschalen mit folgenden Resultaten analysirt:

Asträa cellulosa enthielt	0,542	p. C.	kohlensaure	Magnesia
Myriazoon truncatum	0,445	,,	,,	,,
Helenopora abrotanoides	0,352	,,	,,	,,
Eschara foliacea	0,146	,,	,,	,,
Frondipora reticulata	0,596	,,	,,	,,
Corallium nobile	2,132	,,	,,	,,
Isis hippuris	6,362	,,	,,	,,

Wenn wir die Familie ausnehmen, zu der Corallium und Isis gehören, so beträgt die Menge der kohlensauren Magnesia ungefähr ½ p. C. von der Masse der Korallen, und sie wird,

wenn jene in den fossilen Zustand übergehen, verhältnissmässig etwas grösser, da die organischen Bestandtheile verschwinden.

Von den Bivalven habe ich bestimmt:

Terebratula psittacea	0,457	p. C.	kohlensaure	Magnesia
Modiolus papuana	0,705	,,	,,	,,
Pinna nigra vom rothen Meere	1,000	,,	,,	,,

Von den Univalven:

Tritonium antiquum	0,486	,,	,,	,,
Cerithium telescopium	0,189	,,	,,	,,

Von den Cephalopoden:

Nautilus Pompilius	0,118	,,	,,	,,
Ossa Sepiae	0,401	,,	,,	,,

Von den Anneliden:

Serpula sp. aus dem Mittelmeer	7,644	,,	,,	,,
Serpula triquetra a. d. Nordsee	4,455	,,	,,	,,
Serpula filograna a. d. Nordsee	1,349	,,	,,	,,

Wenn wir also die Corallium- und Isis-Familie unter den Korallen, und Serpula unter den anderen, Kalk absondernden Seethieren ausnehmen, so beträgt die Menge kohlensaurer Magnesia, die in ihren Schalen sich findet, im Allgemeinen weniger als 1 p. C. und wir können uns daher leicht erklären, weshalb die Kalksteine, die von ähnlichen Thieren gebildet worden, dieselbe Menge Magnesia enthalten. Wenn wir daher die Grenze für die Magnesiamenge, die ein Kalkstein noch enthalten muss ohne seinen Charakter als gewöhnlichen Kalkstein zu verändern, auf 2 p. C. setzen, so haben wir damit eine Grenze angenommen, die durch die Wirkungsformen bestimmt wird, unter denen die meisten Kalksteine in der Natur gebildet werden, nämlich von Ueberresten kalkabsondernder Seethiere.

Wenn ein Kalkstein mehr als 2 p. C. kohlensaure Magnesia enthält, so nenne ich ihn dolomitischen Kalkstein, und es folgt aus dem Vorhergehenden, dass die Serpulen dolomitische Kalksteine müssen bilden können, die jedoch reich an Magnesia sind; dasselbe gilt von Corallium und Isis, und wahrscheinlich von einigen andern Thiergeschlechtern. Ist die Grenze zwischen dem gewöhnlichen und dem dolomitischen Kalkstein etwas unbestimmt und willkürlich, wie es gewöhnlich der Fall ist, wo die verschiedenen Arten und Varietäten durch Uebergänge verbunden sind, so gilt dasselbe von der Grenze zwischen dem dolomitischen Kalkstein und dem

Dolomite. Ich bestimme sie so, dass ich die Steinart Dolomit nenne, wo die Menge kohlensaurer Magnesia über 13 p. C. ausmacht, und werde sogleich meine Gründe für diese Bestimmung anführen.

Nach dieser Darstellung würde also der dolomitische Kalkstein zwischen 2 und 13 p. C. kohlensaure Magnesia, und der Dolomit selbst über 13 p. C. enthalten.

Es giebt einige Naturforscher, die, wie es scheint, die Charakteristik des Dolomits neben der Magnesiamenge von der körnigen krystallinischen Struktur abhängig machen wollen, aber schon Werner hat nach Hoffmann einen dichten Dolomit, und die meisten Neueren folgen diesem Beispiel. Der Dolomit verthält sich also in dieser Hinsicht wie der Kalkstein; er hat seine dichten und körnig-krystallinischen Varietäten. Andere Mineralogen, scheint es, wollen nur die Verbindungen für Dolomit gelten lassen, welche gleiche Aequivalente von kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia enthalten, oder wenigstens sehr einfache Aequivalentverhältnisse der kohlensauren Salze, aber nach einer Menge Analysen die ich angestellt habe, sind kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia in den dichten Dolomiten nicht in irgend einem einfachen Aequivalentverhältnisse verbunden, welches ich nur bei den körnigen krystallinischen Varietäten fand. Man könnte daher sehr geneigt sein anzunehmen, dass der dichte Dolomit eine mechanische Mischung von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia ist, während der körnig-krystallinische ein wirkliches Doppelsalz sei, aber ich habe besonders bei dem dichten Dolomit von Faxö gefunden, dass auch dieser ein Doppelsalz von gleichen Atomen kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, mit reinem oder fast reinem kohlensauren Kalk gemischt, enhält. Indem ich nämlich diesen Dolomit mit Essigsäure behandelte, löste ein Theil sich auf, und ein anderer blieb als ein weisses grobes Pulver zurück. Der aufgelöste Theil bestand aus:

97,13	kohlensaurem Kalk
2,87	kohlensaurer Magnesia.

Der unaufgelöste Theil dagegen aus 58,38 p. C. kohlensaurem Kalk und 41,42 p. C. kohlensaurer Magnesia. Dieses letzte Verhältniss nähert sich sehr gleichen Atomen kohlensauren

Kalkes und kohlensaurer Magnesia, doch ist der Kalk in einer ein wenig grösseren Menge vorhanden.

Auch der bekannte Dolomit von Fullwell in Sunderland gehört hierher und verhält sich eben so mit Essigsäure behandelt; es bleibt ein weisses körniges Pulver in grosser Menge zurück, dessen Zusammensetzung ich jedoch nicht näher untersucht habe, und ich halte für sehr wahrscheinlich, dass die dichten Dolomite mechanische Mischungen von kohlensaurem Kalk und einem von gleichen Aequivalenten der beiden kohlensauren Salze zusammengesetzten Dolomit sind.

Die nächste Frage ist von weit grösserer Bedeutung, nämlich das geognostische Verhältniss des Dolomites. Indess muss ich hier einige der wichtigsten mit der Bildung des Dolomits in Verbindung stehende Phänomene übergehen, da ich nur sehr wenig von den Dolomitbildungen in den Alpen gesehen habe und kaum wage anzunehmen, dass ich eine hinreichend unmittelbare Anschauung von den bestrittenen und sehr unsicheren Verhältnissen habe, die mit von Buchs Dolomitisirungs-Theorie in Verbindung stehen. Es sind daher besonders nur die dichten Dolomite, von denen ich hier zu reden gedenke.

Ich habe im Laufe dieses Sommers Dolomit in dem Kalkberge bei Faxö entdeckt, wo er unter Verhältnissen, die ausserordentlich aufklärend sind, vorkommt. Der Faxökalk liegt in Stevnsklint zwischen Schreibkreide, welche die unterste Lage ist, von der er nur durch eine kleine unbedeutende Lage Lehm und Thon getrennt ist; er liegt dort nur wenige Fuss tief, und ist übrigens durch eine Menge eigenthümlicher Versteinerungen charakterisirt. In der Höhe bei Faxö hat er eine bis dahin unbekannte Tiefe, die ich indess aus Gründen, die später näher entwickelt werden sollen, vielleicht auf ungefähr 100 Fuss anschlagen kann. Man hat lange Zeit hindurch weder die Unterlage noch andere deckende Lagen als Rollstein-Thon gekannt, so dass ich, als ich zuerst die Meinung von seiner geognostischen Lage, die später allgemein angenommen ist, aufstellte, mich auf die Gleichheit in den eigenthümlichen Versteinerungen stützen musste. Später, vor ein paar Jahren, hat man in Toftekulen Lehmlager entdeckt, der dort, wie in Stevnsklint, den Faxökalk deckt, seine eigenthümlichen Versteinerungen enthält und ausserdem durch seine Zusammensetzung und die untergeordneten

Feuersteine charakterisirt ist. Die Unterlage hat man noch nicht mit Bestimmtheit entdeckt, aber man hat Kreide an vielen Stellen rings um Faxö herum wahrgenommen, so dass man Grund hat zu vermuthen, dass die Höhe sich auf einem Kreideplateau erhebt. Diese Vermuthung wird noch dadurch verstärkt, dass der Fuss des Faxöberges von einer Reihe von Quellen umgeben ist, die wahrscheinlich ihren Ursprung zwischen dem Faxökalk, der porös ist, und der Schreibkreide haben, welche durch die sehr feinen Kalktheile, aus denen sie zusammengesetzt ist, gegen das tiefere Eindringen des Wassers Widerstand leistet.

An einer Stelle in Toftekulen findet sich zwischen dem Lehm und dem Faxökalk eine Lage, die aus gelbem sandartigem Kalk besteht, ohne allen Zusammenhang, und in diesem Kalksande findet man gelbe Kugeln von Dolomit. Die Kugeln erreichen nicht selten ein bedeutendes Gewicht, das 1 Pfund übersteigt, und sie sind oft zu ähnlichen formlosen Massen vereinigt wie die, welche wir von andern Dolomitbildungen kennen, namentlich von Sunderland im nördlichen England. Der Dolomit enthält keine Versteinerungen, während der Faxökalk, der gelbe Kalksand und der Lehm mit Resten von Seethieren überladen sind. Ich muss noch hinzufügen, dass sich die Feuersteine vom Lehm aus bisweilen in die Dolomitkugeln hinein fortsetzen, und dass man im ganzen Faxöberge nicht die geringste Spur einer chemisch-plutonischen Wirkung findet, ausgenommen in sofern sie von Quellen abhängig ist. Dagegen findet man die Wirkung kalkabsondernder Quellen überall. Ueberall wo der Korallkalkstein aus scharfkantigen neben einander zusammengepackten Bruchstücken besteht, sind diese auf der Oberfläche mit einem Häutchen von gelbem eisenhaltigem Kalk bedeckt, und an manchen Stellen sind die Versteinerungen durch eine Lage von Kalksinter unkenntlich geworden. Durch die dichten Kalksteinlagen gehen oft grosse senkrechte Röhren von einem Durchschnitt zwischen 1 und 2 Fuss. Die Arbeiter nennen sie Schornsteine; sie sind den hohlen Röhren ganz ähnlich, die in unserer und der englischen Kreide nicht selten sind, und die man nun allgemein und gewiss mit Recht der auswaschenden Wirkung der Quellen zuschreibt. Diese Quellen haben den Dolomit gebildet, nicht dadurch, dass sie unmittelbar kohlensaure Magnesia, die sie in *aufgelöstem* Zustande aus der Tiefe herauf-

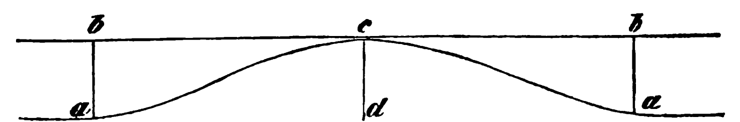
gebracht, abgesetzt haben, sondern dadurch, dass ihr kohlensaurer Kalk die Magnesiasalze des Seewassers decomponirt hat. Schon die Kugelform, welche der Faxödolomit immer annimmt, ist ein Beweis für die Bildung desselben durch Quellen. Man kann sich nämlich diese Kugeln nicht recht auf andere Weise gebildet denken, als wie die Karlsbader Erbensteine, *Confetti de Tivoli,* und alle ähnliche Bildungen, Roggensteine mit eingeschlossen, entstehen. Das aus diesem oder jenem Grunde bewegte Wasser führt kleine aufgeregte Stückchen mit sich, um welche herum der durch Entweichung der Kohlensäure abgesonderte kohlensaure Kalk sich absetzt. So lange diese abgesonderten Theile schweben, müssen sie natürlich rund bleiben, da die Absonderung gleichförmig von allen Seiten geschieht; aber wenn sie zuletzt so schwer werden, dass die Bewegung sie nicht schwebend halten kann, so sinken sie zu Boden und vereinigen sich mit dem später abgesonderten Kalke zu zusammenhängenden Massen. So geschieht die Bildung in Karlsbad, und es ist in der Form nur die Abweichung, dass die Erbsensteine schalenförmige Absonderungen haben, die man in den Dolomitkugeln von Faxö nicht findet, und auch nicht in denen von Fullwell in Sunderland (England). Es ist aber der grosse Unterschied zwischen Karlsbad und den andern genannten Orten, dass die erste Quelle ihren Ausfluss zu Tage hat, während die anderen sie unter dem Wasser hatten, und es ist natürlich, dass im ersten Falle viel öfter Unterbrechungen eintreten müssen, welche eben in den schaligen Absonderungen ausgedrückt werden, als in letzteren, wo die grosse Wassermasse die Aussonderung viel regelmässiger machen muss.

Die Grösse der Kugeln ist nach dem früher Angeführten ein Mass für die Kraft, mit der die Quelle aus der Erde hervor gebrochen ist, und zum Vergleich muss ich hier anführen, dass der in Tostrup Valdbye gebohrte Brunnen, der in 24 Stunden 13,000 Tonnen Wasser durch eine Röhre von 6 Zoll Durchmesser gab ein Stück Kalkstein, welches ein Pfund wog, schwebend halten konnte. Da die Röhren in Faxö wenigstens das Doppelte im Durchmesser haben, so muss ihre Wassermenge wenigstens 4mal so gross gewesen sein um Dolomitkugeln vom Gewichte eines Pfundes schwebend zu halten. Noch muss ich hinzufügen, dass man leicht die Quellenkugeln des Meeres von

den Kugeln, welche durch die Bewegung, die der Wellenschlag des Meeres bewirkt, abgesetzt werden (Roggenstein), unterscheiden kann. Estere sind von verschiedener Grösse, weil die Bewegung in und in der Nähe einer Quelle immer sehr ungleich ist, die Bewegung des Wellenschlages dagegen einförmig.

Form und Lagerungsverhältnisse bezeichnen demnach den Faxödolomit als eine Quellenbildung, die im Meere muss statt gefunden haben; da der unterliegende Faxökalk eine Bildung des Seewassers ist, da der Kalksand, worin die Dolomitkugeln liegen, Korallen von Seewasser enthalten, und das Lehmlager, das das Ganze deckt, ebenfalls eine Bildung des Seewassers ist, wird es hier unmöglich sein an Quellen zu denken, die ihren Ursprung oberhalb der Oberfläche des Meeres hatten.

Es könnte als wenig wahrscheinlich angesehen werden, dass die Quellen ihren Ursprung auf der Spitze des Berges haben sollten, und nicht wie jetzt an dessen Fusse; aber eine nähere Betrachtung der Verhältnisse wird zeigen, dass die Quellen damals gerade aus der Spitze des Berges hervorbrechen mussten, wie es schon aus den Quellenröhren folgt, welche das Dasein der Quellen beweisen. Denken wir uns also den Faxöberg von süssem Wasser durchdrungen zu einer Zeit, als das Meer noch die ganze Formation bedeckt, so wird die Stelle, wo die Quellen ausbrechen mussten, durch den grösseren oder geringeren Gegendruck, dem das Wasser ausgesetzt war, bestimmt werden müssen.



Jetzt ist offenbar der geringste Druck da, wo die Quellen herausbrechen bei *a* indem der Gegendruck *a b* durch eine Luftsäule dargestellt wird, und *c d* eine Säule frischen Wassers bedeutet, welches alle Spalten des Berges füllt. Es ist also nicht der mindeste Grund da, warum man annehmen sollte, dass das Wasser die Linie *c d* hinaufsteigen sollte, sondern es wird als Quellen in *a a* und diesen entsprechenden Punkten hervorbrechen. Gesetzt nun, dass das Ganze nach der Horizontallinie *b c b* mit Seewasser bedeckt war, dann wird die Drucklinie *d c* wie vorhin eine Säule frischen Wassers bedeuten, unter der Vor-

aussetzung, dass der Wasserzufluss im Berge so gross war, dass er das Salzwasser von allen Steinrissen und Klüften abhalten konnte. Die Linie *a b* dagegen, die jetzt eine Luftsäule bedeutet, war damals eine Säule Seewasser; da nun *a b* und *c d* gleich gross sind, wird der Unterschied des Gewichtes zwischen Seewasser und süssem Wasser, das süsse Wasser bewegen in den Berg hinaufzusteigen, und in Gestalt von Quellen an der Spitze herauszubrechen.

Wir wenden uns nun zu den chemischen Verhältnissen. Dass das Eisen des Dolomits von Faxö schon im Quellwasser gewesen, sieht man deutlich daraus, dass aller Sinter von jener Zeit, sowohl der, den man in den gespaltenen Lagen in Form von Ueberzug findet, als der dickere, den man in halb stalaktitischen Formen findet, Eisen enthält. Dass dagegen die Magnesia des Dolomits von Faxö nicht von der ursprünglichen Quelle herrührt, scheint daraus zu folgen, dass die im Innern des Faxökalks abgesetzten sinterartigen Massen keine wesentliche Menge Magnesia enthalten.

Die Zusammensetzung des Faxödolomits ist diese

	I.	II.
Kohlensaurer Kalk	80,67	79,89
Kohlensaure Magnesia	16,48	17,03
Kieselsäure	0,81	0,65
Eisenoxyd (oxydul?)	2,04	1,29
Wasser und Verlust	—	1,14
	100,00	100,00.

Bei der ersten Analyse wurde der Kalk nicht bestimmt, só dass also Wasser und Verlust bei der Analyse in dieser Zahl unbekannt sind.

Der gelbe sandartige Kalk, worin die Dolomitkugeln liegen, besteht aus:

Kohlens. Kalk und Verlust	95,75
Kohlensaurer Magnesia	0,64
Eisenhaltiger Kieselsäure	2,74
Eisenoxyd	0,87
	100,00.

Ich habe früher die Analyse des Kalks von Faxö und des Lehmes angeführt, welche beide eine sehr geringe Menge Magnesia enthalten.

Fassen wir nun alles dies, was die chemische Analyse lehrt, *zusammen*, so ergiebt sich Folgendes. Aller Kalk bei Faxö,

der vom Seewasser durch Hülfe von Thieren abgesetzt ist, mag er älter, jünger oder gleichzeitig mit dem Dolomit sein, enthält nur eine solche Menge Magnesia, die derjenigen entspricht, welche die Kalk absondernden Thiere immer enthalten. Der Sinter, der sich in den Rissen des Korallsteines abgesetzt hat, und also von dem reinen Quellwasser herrührt, enthält gleichfalls nur einen kleinen Theil Magnesia. Es ist daher kaum noch zweifelhaft dass die kohlensaure Magnesia durch Wechselwirkung des Quellwassers mit den Magnesia-Salzen des Seewassers niedergeschlagen ist. Um diese Theorie zu begründen, musste ich also untersuchen, wie Mineralquellen auf Seewasser wirken. Diese Untersuchung ist noch nicht zu Ende; es sind mehrere Punkte noch nicht gehörig aufgeklärt, indess sind die gewonnenen Resultate der Art, dass sie zeigen, dass durch diese Wechselwirkung dolomitische Kalksteine und Dolomite gebildet werden, Meine erste Reihe von Versuchen betrifft die Wechselwirkung reinen kohlensauren Kalks aufgelöst in kohlensaurem Wasser und Seewassers bei verschiedener Temperatur. Die kohlensaure Kalkauflösung nenne ich der Kürze wegen kohlensaures Kalkwasser.

1. Kohlensaures Kalkwasser mit Seewasser gemischt ward in eine Kältemischung gesetzt, bis alles gefroren war. Nach der Auflösung enthielt der Niederschlag:

Kohlensauren Kalk	92,45
Kohlensaure Magnesia	7,55
	100,00.

2. Seewasser gemischt mit kohlensaurem Kalkwasser stand 8 Tage in einer Temperatur zwischen 15 und 20° C. (bestimmt durch einen Thermometrographen) der Niederschlag bestand aus

Kohlensaurem Kalk	97,81
Kohlensaurer Magnesia	2,19
	100,00.

3. Dieselbe Mischung bei 50° C.

Kohlensaurer Kalk	96,22
Kohlensaure Magnesia	3,78
	100,00.

4. Dieselbe Mischung bei 87° C. im Dampfbade.

Kohlensaurer Kalk	87,36
Kohlensaure Magnesia	12,64
	100,00.

5. Seewasser ward zum Kochen gebracht, und kohlensaures Kalkwasser floss in einem feinen Strahle in das kochende Wasser so hinein, dass es nicht aus dem Kochen kam:

Kohlensaurer Kalk	87,73
Kohlensaure Magnesia	12,23
	100,00.

6. Ein ähnlicher Versuch.

Kohlensaurer Kalk	89,64
Kohlensaure Magnesia	10,36
	100,00.

Die hier angegebenen Versuche sind unter einer Reihe diejenigen, worin die grösste Menge Magnesia bei den angeführten Temperaturen niedergeschlagen ist; mehrere Male erhielt ich weniger und dies scheint zum Theil von der Dauer des Einflusses abhängig zu sein, so dass je länger der Einfluss dauerte, man desto weniger Magnesia verhältnissmässig ausgefällt fand. So erhielt ich, indem ich eine Mischung von kohlensaurem Kalkwasser und Seewasser bei einer Temperatur von 90° C. fast zur Trockenheit eindampfte und den Niederschlag auswusch, ein Verhältniss von

Kohlensaurem Kalk	98,31
Kohlensaurer Magnesia	1,49
	100,00.

Dies erklärt, weshalb die Roggensteine fast reinen kohlensauren Kalk enthalten, denn der Einfluss muss bei ihrer Bildung sehr lange gedauert haben. Im Ganzen folgt aus diesen Versuchen, dass das kohlensaure Kalkwasser beim Kochpunkte des Wassers nur so viel kohlensaure Magnesia niederschlagen kann, dass sie nicht 13 Procent der gefällten Verbindung erreichte, und das ist der Grund, weshalb ich da die Grenze für den dolomitischen Kalkstein gesetzt habe.

Die nächste Reihe von Versuchen betraf den Einfluss kohlensauren Natron-Kalkwassers auf Seewasser; dies Natron-Kalkwasser wurde so zubereitet, dass ich zu dem gewöhnlichen kohlensauren Kalkwasser so viel kohlensaures Natron setzte, als es vertragen konnte ohne unklar zu werden.

In drei Versuchen erhielt ich bei verschiedenen Wärmegraden zwischen 50 und 100° C.: 13,10; 14,83; 27,93 p. C. kohlensaure Magnesia. Auch hier zeigt sich dieselbe Unsicherheit *in den Resultaten* wie bei den Versuchen mit dem reinen koh-

lensauren Kalkwasser, offenbar verursacht durch unbekannte und deshalb unbeachtete Bedingungen. Indess so viel scheint aus den Versuchen hervorzugehen, dass das kohlensaure Natron-Kalkwasser ein grösseres Verhältniss kohlensaure Magnesia niederschlägt als das reine kohlensaure Kalkwasser; während das letztere mit dem Seewasser dolomitischen Kalk fällt, sondert das erstere Dolomit aus.

Die dritte Reihe von Versuchen sollte dazu dienen zu bestimmen, wie einige der am meisten bekannten Mineralquellen auf das Seewasser wirken würden, wenn sie damit in Wechselwirkung kämen. Die Decomposition geschah durch Kochen.

Selters-Dolomit bestand aus:

Kohlensaurem Kalk	86,55
Kohlensaurer Magnesia	13,45
	100,00.

Pyrmont-Dolomit, berechnet nach der zugleich mit den kohlensauren Salzen ausgesonderten Menge Eisenoxyd:

Kohlensaurer Kalk	84,38
Kohlensaure Magnesia	5,12
Kohlensaures Eisenoxydul	10,50
	100,00.

Wildunger dolomitischer Kalkstein besteht aus:

Kohlensaurem Kalk	92,12
Kohlensaurer Magnesia	7,88
	100,00.

Ich habe bei meinen Versuchen niemals Dolomite erhalten, die an Magnesia so reich waren, als die, welche nicht selten in der Natur vorkommen, aber ich gebe auch gern zu, dass meine Versuche nur eine unvollkommene Nachahmung der Natur sind, und was besonders die Temperatur betrifft, so ist das eine Sache, die geradezu aus der Theorie erfolgt, dass Quellen, die jetzt mit einer Wärme von 100° C. hervorbrechen, eine höhere Temperatur haben würden, wenn der Luftdruck stärker wäre, oder wenn sie bei einem bedeutenden Wasserdruck hervorbrächen, und die Versuche scheinen zu bestätigen, dass die Magnesia-Menge mit der Temperatur steigt.

Ich kann diesen Theil meiner Beiträge nicht verlassen ohne zu bemerken, dass diese Beobachtungen im Faxöberge ein Phänomen erklären, worauf ich früher aufmerksam gemacht habe

ohne damals im Stande gewesen zu sein es zu erklären. Die Lage von der der Faxöberg eine Entwickelung ist, findet man in einem sehr grossen Theile der dänischen Kreide, aber gewöhnlich nur 2 bis 3 Fuss stark; in Faxö steigt sie zu einer Dicke, die wahrscheinlich 100 Fuss nahe kommt und nimmt in ihren physischen Verhältnissen den Charakter eines Korallenriffs an. Diese Entwickelung muss ihren Grund haben, und die angeführten Entdeckungen beweisen nun, dass er in Quellen liegt, welche Kalk mitbringen und damit Nahrung für Seethiere, während vielleicht ausserdem die Wärme der Quellen die Entwickelung begünstigt hat.

In manchen Stücken ist analog mit dem Faxödolomit der bekannte in allen Sammlungen häufige Dolomit von Fullwell in Sunderland. Man findet an beiden Orten dieselben Kugeln, jedoch habe ich sie in Fullwell bis zu einem Durchmesser von 4 Fuss gesehen. Dagegen zeichnet Fullwell sich durch eine Form aus, die Faxö fehlt, durch den sogenannten Honigscheibenstein (Honycombstone), einen Dolomit, der voll Löcher ist, einigermassen regelmässig vertheilt wie Zellen der Waben. Sie sind offenbar Gasblasen der entwickelten Kohlensäure, und sind sehr wichtig, da sie hier in Verbindung mit Quellkugeln vorkommen und deshalb den Ursprung aus den Löchern andeuten, während sie auf der andern Seite das Verbindungsglied mit den vielen blasigen Dolomiten bilden, die man besonders in der geognostischen Periode findet, welche häufig als Permisches System bezeichnet wird, und wozu die Grauwacke gehört.

Nach diesen Beobachtungen begreift man nun auch weshalb der Gyps seine Bildung neben dem Dolomit hat. Da der Gyps, wie die meisten Geognosten nun annehmen, früher kohlensaurer Kalk gewesen ist, dessen Kohlensäure durch Schwefelsäure ausgetrieben ist, so muss diese Kohlensäure, wenn Wasser da war, eine grosse Menge kohlensauren Kalk aufgelöst haben, und diese Wechselwirkung in der Auflösung hat mit dem Seewasser dolomitische Kalksteine gebildet. Hierher gehört z. B. der merkwürdige Dolomit von Stigsdorf in Holstein, der schwarz und blasig wie eine Lava, ziemliche Geröllsteine enthält Er besteht aus:

Kohlensaurem Kalk	80,55
Schwefelsaurem Kalk	0,95
Kohlensaurer Magnesia	7,49
Kieselerde	5,82
Eisenoxyd und Thonerde	2,83
Kohle, Wasser, Verlust	2,36
	100,00.

IV.

Ueber die Zusammensetzung des Honigs und über einige Eigenschaften des Zuckers.

Von

E. Soubeiran.

(*Journn. de pharm. et de chim. XVI, 252*)

I. Theil.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass der Honig zwei wohl unterschiedene Zuckerstoffe, einen flüssigen und einen festen enthält. Letzteren hält man für identisch mit dem warzenförmig krystallisirten Zucker, der sich mit der Zeit aus dem concentrirten Traubensyrup oder in dem durch Säuren umgewandelten Rohrzuckersyrup absetzt. Diese Zuckerart ist die Glucose Dumas'. Die flüssige Zuckerart ist nur wenig untersucht worden. Biot hat jedoch nachgewiesen, dass durch diesen Zucker der polarisirte Lichtstrahl nach links abgelenkt wird. Die Versuche, die ich über diesen Gegenstand anstellte, lehrten mich, dass es in dem Honig drei verschiedene Zuckerarten giebt, nämlich Krümelzucker, eine zweite Zuckerart, die den Lichtstrahl nach rechts ablenkt, welche aber durch Säuren in den nach links ablenkenden Zucker umgewandelt werden kann, und endlich einen Zucker, dessen Rotationsvermögen nach links geht, wie es bei dem durch Säuren umgewandelten Rohrzucker der Fall ist; diese Zuckerart weicht aber in einigen Eigenschaften von allen übrigen ab. Ueber den Krümmelzucker habe ich nichts zu bemerken, seine Eigenschaften sind am gründlichsten studirt.

Durch Auflösen von einem Theile weissen Honigs in zwei Theilen kaltem Wasser erhielt ich nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkte. In einer Röhre von 200 Millimeter Stärke bei 21° betrug die

Abweichung — 9,60 l. Ich behandelte diese Flüssigkeit mit dem zehnten Theile des Volumens an Chlorwasserstoffsäure und fand, dass die Abweichung nach links zugenommen hatte. In einer Röhre von 220 Millimetern betrug die Abweichung bei 20° 11,20.

Dieser Versuch beweist, dass in dem Honig eine kleine Quantität Zucker existirt, welche die Rotationsebene nach rechts ablenkt und durch Säuren in einen nach links ablenkenden Zucker umgewandelt wird. Diese Eigenschaft findet sich aber nicht in jedem Honig, wahrscheinlich deshalb nicht, weil dieser umwandlungsfähige Zucker mit der Zeit verschwindet.

Clerget, welchem ich meine Beobachtungen mittheilte, sagte mir, dass auch er Gelegenheit gehabt habe, in dem festen Theil des Honigs eine kleine Menge umwandlungsfähigen Zucker nachzuweisen.

Weissgelber Honig von teigiger Consistenz hinterliess nach dem Waschen mit Alkohol und Durchpressen durch feine Leinwand einen Rückstand, der noch viel Syrup enthielt. Nach zwei andern ähnlichen Waschungen und starkem Auspressen gab dieser Honig einen trocknen Rückstand, der fast gänzlich weiss war und bezüglich seiner Consistenz die Mitte zwischen Mehl und Stärke hielt. Nach dem Pulvern wurde die Substanz in ein Gefäss eingeschlossen; sie haftete an den Wänden des Gefässes nicht an. Eine Auflösung, nach dem normalen Gehalt des krystallisirbaren Zuckers, mit Alkohol, der noch nicht mittelst Alkohol behandelt worden war, dargestellt, gab bei einer Temperatur von 21° eine Rotation von — 10 l. Nach dem Ansäuern zeigte diese Flüssigkeit bei derselben Temperatur — 19 l; die Zunahme betrug mithin — 9 l.

Der feste durch Waschen und Auspressen erhaltene Theil gab eine Rotation nach rechts von + 64,5, und nach dem Ansäuern + 63, woraus hervorging, dass dieser Theil ungefähr ein Hunderstel Rohrzucker enthielt. (Es ist hier von Graden nach Soleil's Saccharimeter die Rede.)

Nach vorstehender Beobachtung von Clerget würde der feste Theil des Honigs eine kleine Menge von umwandlungsfähigem Zucker enthalten. Dieselbe findet sich aber nicht stets *darin, eben so* wenig in dem durch Auspressen abgeschiedenen

flüssigen Theilchen; ich überzeugte mich durch Versuche, dass in dem flüssigen Antheile eines Honigs keine Spur desselben vorhanden war, eben so wenig in dem Krümelzucker, der sorgfältigst aus dieser Substanz abgeschieden worden war.

Ich fand diese umwandlungsfähige Zuckerart in grösserer Menge in dem flüssigen Honig, so wie er in den Zellen des Bienenstocks existirt. Ich verfuhr dabei auf folgende Weise:

Ich nahm Zellen vom Jahren 1848, öffnete sie und liess den darin enthaltenen Honig ausfliessen. Dieser Honig reagirte schwach sauer; ich sättigte denselben in der Kälte mit Marmor und verdünnte ihn darauf mit Wasser. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit betrug 1,210; die wägbare Menge der trocknen Substanz war — 47,42 p. C. Die in einer Röhre von 200 Millimetern Dicke bei + 15° Temperatur beobachtete Rotation betrug für den mittlern gelben Strahl + 0,96; für 100 Millimeter also + 0,48. Ich wandelte diesen Zucker nach dem gewöhnlichen Verfahren mittelst des zehnten Theils des Volumens an concentrirter Chlorwasserstoffsäure um. Bei neuem Beobachten in einer Röhre von 220 Millimetern Dicke und 15° Temperatur betrug die Rotation — 13,78.

Die Details eines andern Versuchs derselben Art, mit Honig vom Jahre 1849 angestellt, sind folgende. Es wurde ein Gemenge von einem Theil flüssigen Honigs und zwei Theilen Wasser dargestellt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit = 1,211; die Menge der bei 100° getrockneten festen Substanz 47,6 p. C.; die Höhe der Flüssigkeitsschicht 299,10 Millimeter; die Temperatur = + 23°; die Abweichung 3,5 nach links; Umwandlung durch $\frac{1}{10}$ Chlorwasserstoffsäure; neue Abweichung für eine Flüssigkeitsschicht von 329 Millimetern + 25,5 nach links.

Aus Vorstehendem kann ich augenblicklich keine anderen Schlüsse ziehen, als dass in dem flüssigen Honig der Bienenzellen eine Zuckerart existirt, die nach rechts ablenkt und durch Säuren umgewandelt wird. Ob es Rohrzucker oder eine andere Zuckerart ist, kann ich vor der Hand nicht entscheiden.

Mit dem Namen des flüssigen Zuckers des Honigs bezeichne ich die dritte in dem Honig vorkommende Zuckerart. In den meisten seiner *Eigenschaften* kommt er mit denjenigen des

Zuckers überein, der sich durch die Einwirkung der Säuren aus dem Rohrzucker erzeugt, in anderen Eigenschaften unterscheidet er sich aber von dem letztern wesentlich.

Meine ersten Untersuchungen über den flüssigen Zucker des Honigs geschahen schon vor langer Zeit; es war dies auch nothwendig, um einen Zucker zu erhalten, der so viel als möglich von jedem krystallisirbaren Zucker frei war.

Im Monat Juli des Jahres 1841 presste ich einen weissen Honig von Gatinais des Jahres 1840 aus; der erhaltene flüssige Theil reagirte schwach sauer; derselbe wurde nach dem Verdünnen mit Alkohol mit Marmor gesättigt. Nach dem Filtriren dampfte ich die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur starken Syrupsconsistenz ab.

Sechs Jahre später, am 31. Juli 1848 hatte sich an diesem Syrup noch keine Spur von Gährung oder Krystallisation gezeigt. Dieser Umstand zeigte, dass der Zucker, der diesen Syrup bildet, ein anderer Zucker sei, als derjenige der sich in der Natur in den sauern Früchten findet, oder sich durch die Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker bildet, welcher letztere in dieser Zeit Kümmelzucker in reichlicher Menge abgesetzt haben müsste. Versuche, die ich in Folgendem beschreiben will, zeigen zwar eine grosse Uebereinstimmung in diesen zuckerhaltigen Stoffen, sie zeigen aber auch, dass eine grosse Verschiedenheit zwischen ihnen existirt.

Der flüssige Zucker des Honigs zeigt viele physikalische und chemische Eigenschaften, welche dem durch Säuren umgewandelten Rohrzucker angehören; wie der letztere, ist derselbe nicht krystallisirbar und kann durch Abdampfen im Wasserbade, in eine Art von Gerstenzucker verwandelt werden, der in der Kälte eine zerbrechliche und durchscheinende Masse bildet. Ebenso wird der flüssige Zucker des Honigs sehr leicht unter dem Einflusse der Alkalien zerstört.

Ich analysirte den bei 100° getrockneten flüssigen Zucker des Honigs; eben so wie der durch Säuren umgewandelte Rohrzucker gab er 40 p. C. Kohlenstoff und 60 p. C. Wasser. Ich verband denselben mit Bleioxyd, indem ich eine Lösung desselben mit ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd fällte; in dem Niederschlag fand ich eine Quantität Bleioxyd, die 75 *p. C. entsprach*, also eine gleiche Quantität wie in der ent-

sprechenden Verbindung des umgewandelten Rohrzuckers. Beide Zuckerarten aber unterscheiden sich dadurch, dass der flüssige Zucker des Honigs durchaus nicht in Krümelzucker umgewandelt werden kann, und durch einen grossen Unterschied in ihrem Rotationsvermögen. Beide Charaktere zeigen, je nach dem Grade des Werthes, welchen man ihnen beilegen will, dass zwei verschiedene Varietäten von Krümelzucker existiren.

Nachdem ich mich durch eine erste Beobachtung überzeugt hatte, dass das Rotationsvermögen des flüssigen Zuckers des Honigs grösser als das des umgewandelten Rohrzuckers ist, suchte ich die Differenz zu bestimmen. Ich fing damit an, das absolute Rotationsvermögen des umgewandelten Zuckers zu messen, was bis jetzt noch nicht geschehen war.

Es wurde ein Syrup dargestellt, indem ich zu reinem Rohrzuckersyrup den hundertsten Theil Schwefelsäure hinzusetzte. Die Reaction wurde in der Kälte vorgenommen. Von Zeit zu Zeit versuchte ich das Rotationsvermögen. Nachdem der polarisirte Lichtstrahl nach links und zwar mit gleicher Intensität abgelenkt wurde, sättigte ich die Säure durch feingepulverten Marmor. Die Flüssigkeit wurde mit Alkohol verdünnt, filtrirt und und aus dem Filtrat der Alkohol im Wasserbade entfernt.

Ein Theil dieses Syrups wurde behufs der Beobachtung mit Alkohol verdünnt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit war bei $+ 15^0 = 1{,}085$; die beobachtete Rotation betrug bei einer Flüssigkeitsschicht von 147,75 Millimeter bei $+ 13^0 = - 9$ nach links für den gelben Lichtstrahl und 6,975 nach links für den rothen. Ein direkter Versuch hatte ferner gezeigt, dass die bei 100° getrocknete feste Substanz des umgewandelten Zuckers 0,2298 betrug. Wendet man die von Biot aufgestellte Formel

$$(a) = \frac{a}{l\varepsilon\delta}$$

an, in welcher (a) das absolute Rotationsvermögen, a die beobachtete Abweichung, l die Höhe des Rohres, δ das specifische Gewicht der Flüssigkeit und ε das wägbare Verhältniss der wirksamen Substanz ausdrückt, so findet man für das absolute Rotationsvermögen des umgewandelten Zuckers für den rothen Strahl bei einer Länge von 100 Millimetern -- 18,933 nach links.

Darauf versuchte ich eine Lösung von flüssigem Zucker aus Honig; das specifische Gewicht = 1,104 bei + 15°. Bei einer Flüssigkeitsschicht von 146,25 Millimetern und + 13° Temperatur, lenkte dieselbe den gelben Lichtstrahl — 17 nach links und den rothen Lichtstrahl — 13,25 nach links ab. Hundert Theile Lösung gaben beim Abdampfen 24,46 Th. des bei 100° getrockneten Zuckers.

Wendet man diese Formel auf diese Grössen des flüssigen Zuckers des Honigs an, so erhält man für den rothen Lichtstrahl bei einer Höhe von 100 Millimetern, ein absolutes Rotationsvermögen von — 33,803 nach links, d. h. nach derselben Richtung und fast anderthalb so stark als bei dem umgewandelten Zucker.

Natur der Lösung	Spec. Gew. bei 15° = δ.	Verhältniss der wirksam. Substanz = ε.	Höhe des Observationsrohres = l.	Temperatur.	Ablenkung des gelben Lichtes.	Ablenkung d. rothen Lichtes.	Verhältniss bei den Ablenkungen.	Absolutes Rotationsvermögen des rothen Lichtes.
Umgewandelter Rohrzucker	1,085	0,2298	147,75	13°	— 9 } nach links	— 6,975 } 1	$\frac{23,25}{30}$	— 18,933°
Flüssiger Zucker des Honigs	1,104	0,2446	146,25	13°	— 17	— 13,35	$\frac{23,5}{30}$	— 33,803°

Das Rotationsvermögen des flüssigen Zuckers des Honigs nimmt beträchtlich bei erhöhter Temperatur ab. Bei einer Temperatur von ungefähr 68°, war die Ablenkung bis auf — 7° reducirt, d. h. um die Hälfte des Rotationsvermögens bei + 13°. Beim Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 13° zeigte dieselbe das ursprüngliche Polarisationsvermögen.

Der nicht krystallisirbare Zucker des Honigs behält sein Rotationsvermögen nach links, wenn man denselben fast bis zur Trockne verdampft hat. Er gehört zu der kleinen Anzahl der Körper, bei welchen diese Eigenschaft bis jetzt noch nicht beobachtet werden konnte. Um dieselbe nachzuweisen, dampfte ich eine kleine Menge dieses Zuckers im Sandbade ab, bis der Zucker nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrte. In diesem Augenblicke goss ich die Masse in ein kleines, viereckiges gläsernes Kästchen; um die Luftblasen abzuscheiden, liess ich das Kästchen in einem Trockenbade stehen. Auf diese Weise erhielt ich nach dem Erkalten ein Parallelogramm von festem Zucker, durch welches ich mich leicht überzeugen konnte, dass das Rotationsvermögen desselben wie früher nach links sei.

Das Rotationsvermögen, das der Zucker im festen Zustande zeigt ist ein wahrhaft molekulares; denn es ist dasselbe mit der nämlichen Intensität, wenn man auch die Bedingungen verändert. In welcher Richtung man auch das Licht durchgehn lässt, so zeigt doch die Berechnung einer jeden Beobachtung, dass die Rotation der vom Lichte durchströmten Masse proportional ist.

Resumé. Die in dem ersten Theil dieser Abhandlung angeführten Resultate zeigen folgende Thatsachen:

Der Honig besteht aus einem Gemenge drei verschiedener Zuckerarten; die eine derselben ist der bekannte Krümelzucker.

Der zweite ist der flüssige Zucker, der in vielen Eigenschaften mit denen des durch Säuren umgewandelten Rohrzuckers übereinstimmt, sich aber von demselben dadurch unterscheidet, dass er nicht in Krümelzucker umgewandelt werden kann und dass er ferner ein Rotationsvermögen nach links zeigt, welches fast das Doppelte von dem des umgewandelten Zuckers ist. Das Rotationsvermögen ist bei 13° für den rothen Strahl und bei einer Flüssigkeitsschicht von 100 Millimeter = — 33,103 nach links, während das des umgewandelten Zuckers unter *denselben Bedingungen* = — 18,933 nach links ist.

In Bezug auf den dritten Zucker unterscheidet sich derselbe von dem Krümelzucker dadurch, dass er durch Säuren umwandlungsfähig ist, und von dem flüssigen Zucker, dass er die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Seine Menge, die in dem rohen Honig ziemlich bedeutend ist, nimmt allmählich ab; es kommt selbst vor, dass dieselbe ganz in dem Honig verschwindet.

II. Theil.

Die in dem ersten Theil abgehandelten Thatsachen stehen mit den Beobachtungen von Dubrunfaut in inniger Beziehung; ich will dieselben hier in der Kürze wiederholen.

1. Wenn man umgewandelten Zucker gähren lässt, so ändert sich die Rotation nicht eher, als bis $\frac{3}{5}$ des Zuckers in Alkohol umgewandelt sind; darauf nimmt aber die Rotation ab. Wenn man dann die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft, so hat der erhaltene Syrup ein Rotationsvermögen nach links, das dreimal stärker als das des ursprünglichen Syrups ist. Dubrunfaut schloss daraus, dass der umgewandelte Zucker aus zwei Zuckerarten bestehe, wovon der eine neutrale zuerst zerstört werde und der andere eine starke Rotation nach links zeigt.

2. Unterwirft man eine Lösung von umgewandeltem Zucker, die — 24 nach links zeigt, der Milchsäuregährung, so nimmt die Rotation in dem Verhältnisse zu, als die Gährung fortschreitet, steigt bis — 36 nach links und nimmt dann ab. Dubrunfaut nimmt an, dass 12° (l) des umgewandelten Zuckers durch 12° (r) aus dem Krümelzucker neutralisirt werden, woraus er schloss, dass der umgewandelte Zucker aus einem Gemenge, einer Verbindung vielleicht, von Krümelzucker und einem Zucker mit einem starken Rotationsvermögen nach links, zusammengesetzt sei.

3. Wenn ein Syrup von umgewandeltem Zucker zu krystallisiren anfängt, so zeigt der Syrup, der nach der Abscheidung des Krümelzuckers zurückbleibt, eine stärkere Abweichung nach links, als der ursprüngliche Syrup vorher. Lässt man ein Gemenge von Krystallen und nicht fest gewordenem Syrup flüssig werden, so findet man dieselbe Rotation, wie in dem ursprünglichen Syrup. Dubrunfaut zieht daraus den Schluss, dass der umgewandelte Zucker Krümelzucker fertig gebildet ent-

hält. Durch die Gährung ist aber deutlich geworden, dass der Krümelzucker in Verbindung war.

Ich habe den Versuch über die Milchsäuregährung nicht wiederholt; eine Beobachtung, die ich bezüglich der geistigen Gährung machte, stimmte aber keineswegs mit dem von Dubrunfaut gefundenen Resultate überein. Ich wandelte sechs Kilogramme Rohrzucker durch Oxalsäure in links ablenkenden Zucker um, und überzeugte mich sorgfältig, dass die Umwandelung vollständig vor sich gegangen und dass kein Rohrzucker mehr vorhanden sei. Nachdem ich die Säure durch Marmor abgestumpft hatte, brachte ich die Flüssigkeit in ein Gährungsgefäss, in welchem dieselbe nicht abdampfen konnte. Zuweilen prüfte ich die Flüssigkeit.

Um den verschiedenen Zustand derselben zu bestimmen, dampfte ich jedesmal im Wasserbade etwas davon bis zum dritten Theile des ursprünglichen Volumens ab. Die Ablenkung wurde stets in einer Röhre von 299,10 Millimeter und bei 21° Temperatur vorgenommen.

	Ablenkung.	Spec. Gew.	Menge der festen Substanzen in 100 Theilen.
Ursprüngliche Flüssigkeit.	— 18	1,15	35,1
Nach 12 Stunden	— 19	1,13	34
„ 24 „	— 20,5	1,11	33
„ 46 „	— 22	1,10	29
„ 71 „	— 23	1,08	25,1
„ 116 „	— 25	1,071	21,3
„ 164 „	— 22	1,065	18,3
„ 212 „	— 19	1,063	12,5
„ 332 „	— 10	1,05	11,5
„ 432 „	—	—	—

Bei diesem Versuch waren die Resultate ganz anders, als es bei Dubrunfaut der Fall gewesen war. Die Ablenkung der Flüssigkeit war lange Zeit nicht fixirt, die Zunahme nach links war auf einmal zu bemerken.

Dieses Faktum ist der von Dubrunfaut aufgestellten Hypothese nicht günstig; es erklärt keineswegs die Nothwendigkeit, anzunehmen, dass das Molekül des umgewandelten Zuckers aus zwei verschiedenen Zuckerarten bestehe. Um eine Erklärung zu geben, nehme ich lieber an, dass das Zuckermolekül etwas von der Organisation beibehalten habe, dass dasselbe nicht in allen Theilen homogen sei und dass die Zerstörung der oberen

Schichten in dem Beginn der Gährung die unteren Schichten, welche eine stärkeres Rotationsvermögen haben, bloss legt.

Der dritte Versuch von Dubrunfaut zeigt mit meinen Erfahrungen über den Honig mehr Uebereinstimmung. Ich musste ihn mit um so grösserer Aufmerksamkeit prüfen, als derselbe einer meiner früheren Beobachtungen entgegen war.

Ich nahm Syrup von umgewandeltem Zucker und stellte denselben, nachdem ich sein Rotationsvermögen bestimmt hatte, zum Krystallisiren hin. In dem Masse, als sich Glucose absetzte, versuchte ich von Neuem das Rotationsvermögen, und diess so lange fort, bis aus der Masse kein Syrup mehr auslief. Alle die Proben, die ich zu verschiedenen Zeiten des Festwerdens der Glucose untersuchte, zeigten eine Rotation, die von der des ursprünglichen Syrups kaum abwich. Daraus glaubte ich schliessen zu können, dass die Erscheinung des Festwerdens des umgewandelten Zuckers allein von der Molecularbewegung abhängig ist, die in dem Zucker in dem Verhältnisse stattfindet, als derselbe in den festen Zustand übergeht. Die Beobachtung aber von Dubrunfaut ist richtig. Ich stellte darauf bezüglich folgende zwei Versuche an.

Syrup von umgewandeltem Zucker zeigte 18,7° nach links bei + 15°. Derselbe wurde in einem verschlossenen Gefässe d. 11. Juli 1848 in den Keller gebracht.

Er fing an zu krystallisiren d. 8. September.

Den 8.	September	war	das	Rotationsvermögen	= 19	nach links.
„ 12.	„	„	„	„	= 19,1	„ „
„ 17.	„	„	„	„	= 19,3	„ „

Den 9. Oktober war der Syrup in eine feste Masse übergegangen, aus welcher nur durch Pressen der Syrup ausgeschieden werden konnte. Der ablaufende Syrup lenkte — 36 nach links ab.

Eine anderer Versuch gab — 20 nach links.

Ursprüngliche Syrup-Temperatur 15°.

Erster Syrup während des Krystallisirens	— 19,8	nach links;
zweiter „ „ „ „	— 19,9	„ „
dritter „ „ „ „	— 20,2	„ „
vierter „ „ „ „	— 20	„ „
fünfter durch Auspressen erhaltener Syrup	— 39,6	„ „

Dubrunfaut erklärt diese Thatsachen durch die Annahme, dass der umgewandelte Zucker durch die Vereinigung des Krümelzuckers und des flüssigen Zuckers mit entgegengesetzter Richtung entsteht, welche sich im Augenblicke des Festwerdens trennen. Ist es aber nicht wahrscheinlicher anzunehmen, dass ein homogenes Princip in dem Zucker existirt, welches sich unter gewissen Umständen in zwei neue Körper spaltet? Letztere Annahme scheint mir weit wahrscheinlicher zu sein, als die erstere.

Das Festwerden des flüssigen Honigs der Bienenzellen ist jedenfalls ein Phänomen derselben Klasse als das des Festwerdens des umgewandelten Zuckers. Nach Dubrunfaut hat der aus dem umgewandelten Zucker entstandene Zucker ein dreimal grösseres Rotationsvermögen als der erstere, während das des flüssigen Zuckers des Honigs nur das doppelte von dem des umgewandelten Zuckers beträgt; der flüssige Zucker und der umgewandelte Zucker sind demnach verchiedene Zuckerarten. Ich bemerke noch, dass Bouchardat vor längerer Zeit aus dem Inulin einen Zucker dargestellt hat, der beträchtlich nach links ablenkte.

Ich richte jetzt die Aufmerksamkeit auf die Versuche, die ich 1841 angestellt habe und welche jetzt eine genügende Erklärung erhalten sollen. Als Mittels zur Analyse bediente ich mich des optischen Verfahrens; ich zeigte, dass die längere Zeit fortgesetzte Einwirkung des Wassers auf Zucker bei Abschluss der Luft und bei der Temperatur eines Salzbades, der der verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur gleich sei. Der Rohrzucker verschwindet nach und nach und geht in umgewandelten Zucker über.

Ich hatte drei nach diesem Verfahren dargestellte Syrupe von verschiedener Concentration aufbewahrt; in dem einen war die Rotation nach rechts verschwunden, und das Rotationsvermögen des Syrups überhaupt null. Bei dem zweiten Syrup hatte die längere Zeit fortgesetzte Operation eine Rotation von — 7 nach links bei einer Höhe der Flüssigkeitsschicht von 100 Millimetern erzeugt. In dem dritten endlich hatte die Rotation nach links zugenommen bis — 19,5.

Wäre der Zucker derselbe gewesen, der durch die Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker entsteht, so hätten diese

Syrupe Krümelzucker absetzen müssen. Dies war auch in der That der Fall; bei allen aber war ein Theil des Syrups flüssig geblieben, der bis heute noch keinen krystallinischen Absatz gegeben hat. Ich untersuchte nun diese Syrupe von Neuem.

Der erste rührte von einem durch Wasser und Wärme umgewandelten Zucker vom Jahre 1842 her, dessen Rotation gleich null war. Den 7. November desselben Jahres war in diesem Syrup eine reichliche Krystallisation von Krümelzucker entstanden. Der flüssige Syrup wurde von dem Absatze getrennt und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Bis den 16. Juli 1848 war dieser Syrup unverändert geblieben. Bei einer Höhe der Flüssigkeitsschicht von 100 Millimetern und 15° Temperatur zeigte derselbe eine Rotation von — 42,5 nach links.

Durch Chlorwasserstoffsäure umgewandelt, nimmt die Rotation bis — 48,5 nach links zu.

Bei einem zweiten Syrup war die Einwirkung des Wassers und der Wärme den 27. Oct. 1842 eingestellt worden, als der Syrup — 7° nach links zeigte. Den 27. November desselben Jahres war derselbe fest geworden; der krystallisirte Krümelzucker wurde durch Auspressen abgeschieden und der abgelaufene Syrup hatte bis zum 16. Juli 1843 keine Spur von Krystallisation gezeigt. In diesem Augenblicke war seine Rotation bei 15° und einer Flüssigkeitsschicht von 100 Millimetern = 43,5 nach links. Er enthielt aber noch Rohrzucker, denn durch Chlorwasserstoffsäure wurde die Rotation bis auf 48 nach links erhöht.

Ein anderer Zuckersyrup war den 14. Juli 1841 in einem Salzbade bis zur Rotation = 15 nach links gebracht worden; von dem ausgeschiedenen Krümelzucker wurde der Syrup getrennt, am 14. December 1842. Den 18. Juli 1848 zeigte dieser Syrup, welcher nicht krystallisirt war, 50,4 l.; er enthielt alsdann noch etwas Rohrzucker, denn durch Chlorwasserstoffsäure wurde seine Rotation bis auf 52° nach links erhöht.

Diese Versuche, welche den Absatz von Krümelzucker in einem Syrup, welcher allein der Einwirkung von Wasser und Wärme ausgesetzt gewesen war, so wie die Abscheidung eines

Syrups nachweisen, dessen Rotationsvermögen viel stärker als das des umgewandelten Zuckers ist, bestätigen von Neuem die Schlüsse, die ich aus den optischen Eigenschaften allein gezogen hatte. Sie lassen keinen Zweifel übrig über die Identität der Einwirkung schwacher Säuren und der des Wassers und der Wärme, um Rohrzucker in Fruchtzucker umzuwandeln.

Es fand sich ferner in meinen früheren Untersuchungen ein damals unerklärlicher Umstand, der heute genügend erklärt werden kann. Wenn man nämlich Rohrzucker durch die fortgesetzte Einwirkung von Wasser und Wärme, oder durch die Einwirkung von Säuren umwandelt und den auf letztere Weise bereiteten sättigt, und dann vor der Luft geschützt im Salzbade erwärmt, so verändert sich dieser Syrup, färbt sich und verliert sein Rotationsvermögen nach rechts; dies rührt von der Zerstörung des umgewandelten Zuckers her. Die Rotation nach rechts, die gegen das Ende des Versuchs zu bemerken ist, kommt daher, dass der umgewandelte Zucker sich wie bei dem Krystallisiren und vielleicht auch bei der Milchsäuregährung spaltet; nur wird in dem vorliegenden Falle der nach links ablenkende Zucker zerstört und es kommt ein Augenblick, in welchem der Krümelzucker, der der Einwirkung der Wärme vollständig widersteht, prädominirt und sein Rotationsvermögen nach rechts äussert.

V.

Neues Verfahren der Zuckergewinnung aus dem Zuckerrohr und der Runkelrübe.

Von

Prof. *Melsens*.

(*Ann. de chim. et de phis. XXVII, 273.*)

Es ist ausgemacht, dass in dem gesunden Zuckerrohr wie in der gesunden Runkelrübe keine andere Zuckerart, als die krystallisirbare vorkommt. Es ist bekannt, dass dieser Zucker durch schwachen Alkohol ausgezogen und durch Verdampfen der erhaltenen Lösung in Gestalt farbloser und reiner Krystalle erhalten werden kann.

In den bittern Mandeln kommt ebenfalls eine krystallisirbare Substanz, das Amygdalin vor, welche durch Alkohol ausgezogen werden kann und sich beim Abdampfen der Lösung unverändert und krystallisirt wiederfindet.

Etwas anderes findet aber statt, wenn man anstatt des Alkohols Wasser anwendet. Das Amygdalin der Mandeln verschwindet und macht neuen zahlreichen und durchaus verschiedenen Verbindungen, die durch neue Lagerungen der Elemente entstehen, Platz. Damit das Wasser auf diese Weise wirke, muss die atmosphärische Luft zutreten können, und in dem Wasser muss ein gewisses Ferment gelöst sein, das sich in den bittern Mandeln neben dem Amygdalin vorfindet.

In dem Zuckerrohr und in der Runkelrübe kommen auch ähnliche Fermente vor, welche die Umwandlung des Zuckers in andere Produkte bewirken können. Damit dieselben wirksam werden, ist ebenfalls die Mitwirkung des Wassers und der Zutritt der atmosphärischen Luft erforderlich.

Bekanntlich verändert sich der ausgepresste Saft des Zuckerrohrs in den wärmern Regionen, in denen das Zuckerrohr cultivirt wird, ausserordentlich schnell, und obgleich diese Veränderung bei dem Runkelrübensafte minder schnell eintritt, ist sie doch die Quelle nicht unbedeutenden Verlustes, so dass man schon längst nach *Mitteln* gesucht hat, die Behandlung der

Runkelrübe möglichst zu beschleunigen, um eine Veränderung des Zuckers zu vermeiden.

Für den analytischen Chemiker beschränkt sich die Ausziehung des Zuckers auf die Anwendung des Alkohols, wodurch der Zucker von den Fermenten geschieden und von jeder verderblichen Einwirkung befreit wird.

Bei der Darstellung des Zuckers im Grossen muss man aber ein billigeres Lösungsmittel anwenden. Ausserdem erfordert die Anwendung des Alkohols seiner Entzündlichkeit wegen grosse Vorsicht.

In dem Zellgewebe einer Runkelrübe oder des Zuckerrohrs findet sich der Zucker in Wasser gelöst; dieser Zucker conservirt sich bekanntlich lange Zeit darin. Könnte man das Wasser als Lösungsmittel anwenden, ohne die von der Natur gegebenen Bedingungen zu zerstören, so könnte der Zucker unverändert gewonnen werden. Die Schwierigkeiten, auf welche man stösst, sind aber weder durch den Zucker, noch durch das Wasser bedingt, sondern rühren nur allein von der Luft und den sich durch dieselbe entwickelnden Fermenten her.

Könnte man das Zuckerrohr im Grossen im luftleeren Raume auspressen und die Runkelrübe im luftleeren Raume zerreiben, klären und abdampfen, so würde die Aufgabe vielleicht gelöst sein.

Wenn man aber bedenkt, welche unendlich kleine Menge von Luft Proteïnsubstanzen in Ferment umzuwandeln vermag, so kommt man wohl zu der Ueberzeugung, dass ein solches Verfahren unausführbar ist.

Einfacher erscheint es, in einem unwirksamen Gase, wie in der Kohlensäure zu operiren, die Runkelrüben in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu zerreiben, sie mit kohlensäurehaltigem Wasser zu waschen und sie auf der Presse mit Wasser zu übergiessen, das sauren kohlensauren Kalk oder saure kohlensaure Talkerde enthält. Meine Versuche hatten aber nicht den gewünschten Erfolg.

Da nur eine geringe Menge von Luft zur Entstehung der Fermente erforderlich ist, so ist die Wirksamkeit dieses Verfahrens eine sehr ungewisse.

Ich erwähne ferner eine Klasse von Körpern, die man zur Verhinderung der Gährung angewendet hat; es sind diess die

Metalloxyde, die sich mit den Proteïnsubstanzen oder den daraus entstehenden Fermenten zu unlöslichen Verbindungen vereinigen können, wie das Quecksilberoxyd und Bleioxyd. Bei einer Analyse des Zuckers kann das basisch-essigsaure Bleioxyd angewendet werden, da dasselbe alle Fermente und alle Proteïnsubstanzen, welche Fermente bilden können, fällt und nur den Zucker gelöst lässt. Die unglücklichen Folgen, die aus der Anwendung des basisch-essigsauren Bleioxydes in den Zuckerfabriken entstehen könnten, machen den Gebrauch dieser Substanz zur Extraktion des Zuckers unmöglich.

Anders verhält es sich mit dem Tannin und der Metaphosphorsäure. Beide Agentien coaguliren die Fermente, fällen die Proteïnsubstanzen und reinigen den Zuckerrohr- oder Runkelrübensaft in der Kälte so vollständig, dass die Anwendung dieser Substanzen möglich ist.

Noch vollständiger schien mir aber das Ziel erreicht zu werden, wenn man ein Mittel ausfindig machte:

1) Die Entstehung der Fermente während des Auspressens des Saftes zu verhindern und den Zutritt der Luft, so lange der Saft kalt ist, abzuschneiden;

2) die Coagulation der Proteïnsubstanzen durch die Wärme zu benutzen, um dieselben auszuscheiden.

Ich bemühte mich deshalb, einen Körper ausfindig zu machen,. der begierig Sauerstoff an sich zieht, den Zucker nicht verändert, unschädlich, billig und überall leicht zu erzeugen ist. Besonders drei solche Körper zogen meine Aufmerksamkeit auf sich, diese waren: das Stickstoffoxyd, die schweflige Säure und das Aldehyd. Diese merkwürdige Klasse von Körpern, welche begierig Sauerstoff an sich ziehen, schon zwei Aequivalente dieses Körpers enthalten und durch Sauerstoffaufnahme in starke Säuren übergehen, schien mir vor Allem geeignet, durch ihre Gegenwart den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu absorbiren und die Bildung der Fermente zu verhindern.

Geschicktere Hände als die meinigen, werden gewiss eines Tages das Stickstoffoxyd in geeigneter Form Anwendung finden lassen, denn ich kann nicht glauben, dass eine Substanz, welche den Sauerstoff in dem Masse, als er sich darbietet, zerstört, und dadurch eine *Verbindung bildet*, welche die Fermente fällt, nicht

einst bei der Extraktion des Zuckers benutzt werden könne. In schwefelsaurem Eisenoxydul gelöst, würde das Stickstoffoxyd jede Veränderung bis zum Klären durch Kalk verhindern, und nach beendigtem Klären enthielte die Lösung fast nichts von den angewandten Reagentien.

Aldehyd und ähnliche organische Verbindungen sind zu kostspielig darzustellen, ich habe daher die Wirkung dieser Körper nicht versucht.

Während ich die oben angeführten Methoden versuchte, wurde ich veranlasst die schweflige Säure anzuwenden, deren Wirksamkeit jede Gährung zu verhindern, deren billiger Preis und leichte Darstellungsart die besten Resultate versprachen.

In der That war es Proust gelungen, durch die schweflige Säure die Gährung des Traubenzuckers zu verhindern, während derselbe Chemiker bei der Anwendung dieser Substanz bei der Runkelrübenzuckerfabrikation unübersteigbare Hindernisse fand. Es ist mir nicht unbekannt, dass die geschicktesten Leute unseres Faches die Anwendung der schwefligen Säure versucht haben, ohne dass nur der geringste Nutzen für die Praxis aus ihren Arbeiten hervorgegangen ist.

Wenn die schweflige Säure mit Vortheil bei dem Traubensaft angewendet werden kann, um die Gährung desselben zu verhindern, so liegt die Wirksamkeit darin, dass eines Theils die schweflige Säure die Bildung der Fermente verhindert, anderen Theils der Traubenzucker sowohl durch die schweflige Säure, als auch dann, wenn dieselbe durch die Einwirkung der Luft in Schwefelsäure übergeführt ist, unverändert bleibt.

Es ist aber allgemein bekannt, dass Rohrzucker im Gegentheil durch die Einwirkung der Säuren und namentlich der Schwefelsäure in Krümelzucker umgewandelt wird. So vortheilhaft, wie sich die schweflige Säure bei dem Moste anwenden lässt, so unpraktisch erweist sich ihr Anwendung bei dem Safte des Zuckerrohrs und dem Runkelrübensafte. Denn in dem Masse, als die aufgenommene Luft die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, führt die entstandene Schwefelsäure den Rohrzucker in Krümelzucker über. Im Angesicht dieser Schwierigkeit fragte ich mich, ob es nicht möglich sei, dass die schweflige Säure, wenn man dieselbe mit einer starken Base wie mit Kali, Natron *oder Kalk verbände,* frei von den erwähnten unangenehmen Fol-

gen angewendet werden könne. Indem sich die Base, in dem Verhältniss als sich Schwefelsäure bildet, mit letzterer verbindet, muss natürlich der Rohrzucker unverändert bleiben. Durch diese Idee wurde ich zu einer grossen Anzahl von Versuchen veranlasst, deren Resultate ich in der Kürze gebe.

Wenn man eine Lösung von schwefliger Säure zu einer Lösung von Rohrzucker, zu Zuckerrohr- oder Runkelrübensaft setzt, so tritt keine Gährung ein, der Zucker wird aber langsam zerstört, wenn man die Mischung in der Kälte stehen lässt; in der Wärme wird der Zucker schnell in Traubenzucker übergeführt.

Neutrale schwefligsaure Salze des Kalis, Natrons und Kalks verhindern die Gährung nicht, wenn die Flüssigkeiten neutral sind; der Rohrzucker bleibt aber sowohl in der Kälte als auch in der Wärme unverändert.

Ich konnte daher weder das eine noch das andere dieser Verfahren anwenden.

Saure schwefligsaure Salze und namentlich der saure schwefligsaure Kalk schienen mir diesem Zwecke weit besser zu entsprechen.

Ueberschüssige schweflige Säure verhindert die Gährung vollständig. Die in dem sauren schwefligsauren Salze enthaltene Base neutralisirt die Schwefelsäure in dem Masse, als sich dieselbe bildet. Es blieb nun noch zu untersuchen übrig, ob durch die überschüssige schweflige Säure desselben sich Rohrzucker in Krümelzucker umwandele oder nicht.

Ich erhitzte kleine Mengen von Kandiszucker in Wasser gelöst einige Stunden lang mit einer grossen Menge von zweifach-schwefligsaurem Kalk. Der Zucker hatte sich verändert, er war in nicht krystallisirbaren und zerfliesslichen Zucker übergeführt worden. Der entstandene Syrup zeigte bisweilen eine Eigenschaft, welche den Fabrikanten nicht unbekannt ist; als derselbe nämlich abgedampft werden soll, blieb derselbe unkrystallisirbar (*il restait immobile*).

Da eine grosse Menge von zweifach-schwefligsaurem Kalk erforderlich ist, um den Rohrzucker in Krümelzucker umzuwandeln, eine kleine Menge aber hinreicht, um die Fermente zu

zerstören, so durfte ich nicht ohne Weiteres diese Substanz verlassen.

Wenn man Kandiszucker in der Kälte in Wasser löst, das zweifach-schwefligsauren Kalk selbst in grosser Menge enthält, so krystallisirt bei niedrigerer Temperatur der Zucker unverändert und gänzlich aus der Lösung durch freiwilliges Verdunsten heraus. Die Behandlung in der Kälte ist daher jedenfalls vorzuziehen; später wird man auch die Wichtigkeit dieser Bemerkung kennen lernen.

Vollkommen weisser Kandiszucker wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und die Hälfte des Gewichtes des Zuckers einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalk von 10° Baumé hinzugesetzt und die Lösung eine Stunde lang im Sieden erhalten. Die trübe Flüssigkeit wurde zur Abscheidung des neutralen schwefligsauren Kalkes filtrirt und darauf auf einen Teller gegossen, auf welchem die Lösung ohne merkliche Spur von zurückbleibender Melasse krystallisirte; die Lösung fällt jedoch in Kali gelöstes weinsaures Kupferoxyd ein wenig. Gelber Kandiszucker auf dieselbe Weise behandelt, verhielt sich ähnlich; nur waren die entstandenen Krystalle weniger gefärbt, als der Kandiszucker vorher.

Dieser Versuch gab mit anderen Zuckerarten ausgeführt, immer dieselben Resultate, sowohl bei Flüssigkeiten, die im sauren Zustande abgedampft, als auch bei solchen, deren Säure vorher vorsichtig neutralisirt worden war.

Ich veränderte diese Versuche, deren Ausgangspunkt das Sieden einer wässerigen Zuckerlösung mit überschüssigem zweifach-schwefligsaurem Kalk war, indem ich dieselben durch einfaches Verdampfen der trüben Flüssigkeit, oder durch vorheriges Abfiltriren beendigte. In allen Fällen krystallisirte der Zucker, ohne dass Melasse zu bemerken war.

Ich versuchte ferner die Zuckerarten, die von den verschiedenen Versuchen herrührten, vermittelst des Polarisationsapparates und erhielt folgende Resultate:

1. Die krystallinischen Massen geben fast dieselben Resultate, die ich vor der Behandlung mit denselben erhielt; die Differenzen, die bald nach der einen Richtung hin, bald nach der anderen hin gingen, waren nicht grösser als die Beobachtungsfehler und zeigten niemals eine Umwandelung des Zuckers an.

2. Die flüssigen Theile, in denen der umgewandelte Zucker concentrirt enthalten sein musste, wurden bei mehreren Versuchen nach fast beendigter Krystallisation von den festen Theilen getrennt; sie zeigten alle optischen Eigenschaften des eigentlichen Rohrzuckers, der die Polarisationsebene nach rechts ablenkt.

Folglich verhält sich, sowohl in dem krystallisirten Theile. als auch in den Syrupen, der mit saurem schwefligsaurem Kalk behandelte Zucker, wenn derselbe nicht in zu grosser Dosis oder bei zu lange Zeit fortgesetzter Wärme angewendet wurde, genau wie in reinem Wasser gelöster.

Ich durfte demnach erwarten, dass der zweifach-schwefligsaure Kalk, als Körper, der begierig Sauerstoff an sich zieht und welcher ausserdem gährungswidrig wirkt, auf Zucker nicht schädlich einwirken würde, wenn man eine Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalk auf die Reibmaschiene bei den Runkelrüben und die Mühle bei dem Zuckerrohr in dem Augenblicke gösse, in welchem die Zellen zerrissen werden. Ich durfte ferner erwarten, dass die zum Klären des Zuckers nothwendige Wärme angewendet werden könnte, ohne auf den Zucker einen nachtheiligen Einfluss auszuüben. Wenn man letztere Operation wie gewöhnlich vornähme, so müsste durch den angewendeten Kalk der zweifach-schwefligsaure Kalk durch Neutralisation ausgeschieden werden; der von den Fermenten gereinigte Saft würde dann ohne Zuckerverlust verkocht werden können.

Ich bemerkte aber bald, dass der zweifach-schwefligsaure Kalk noch besondere Eigenschaften zeigte, die meine Aufmerksamkeit im höchsten Grade erweckten.

Eiweiss, Blut, zerriebenes Eigelb, Milch coaguliren, mit Wasser verdünnt und mit zweifach-schwefligsaurem Kalk gemischt, bei 100° vollständig. Die filtrirten Flüssigkeiten geben nach dem Abdampfen Rückstände, in denen sich nur wenige stickstoffhaltige Substanzen mit Milchzucker oder mit den Substanzen eigenthümlichen Körpern gemengt finden.

Ausser seiner antiseptischen Kraft und der Eigenschaft, Sauerstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen, wirkt der zweifach-schwefligsaure Kalk auch noch als Klärungsmittel.

Um seine Wirksamkeit in dieser Beziehung untersuchen

zu können, mischte ich 50 Grm. Kandiszucker, 250 Kubikcentimeter Milch, 250 Kubikcentimeter Wasser mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalk von 10° Baumé. Ich liess die Flüssigkeit sieden und filtrirte dieselbe darauf zur Abscheidung der coagulirten Substanz. Die concentrirte Flüssigkeit gab bei dem Krystallisiren eine vollkommen krystallisirte Masse, die im rohen Zustande ohne vorheriges Trocknen und Reinigen 92 p. C. Zucker gab.

Das Klären war leicht und vollständig vor sich gegangen. Der Zucker war unversehrt geblieben; das den Krystallen anhängende Wasser, und die Salze der Milch erklären, warum man in dem Rückstand nur ungefähr 92 p. C. Zucker findet.

Bei einem anderen Versuche, wendete ich 50 Grm. Kandiszucker, ein halbes Ei, 25 Kubikcentimeter Milch, 74 Kubikcentimeter einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk und 450 Kubikcentimeter Wasser an. Diese Mischung gab nach dem Sieden und Filtriren eine Flüssigkeit, die ohne merkliche Spuren von Melasse zu hinterlassen, krystallisirte. Der Polarisationsapparat zeigte 88,5 p. C. Zucker. Es war demnach nur Rohrzucker vorhanden.

Der zweifach schwefligsaure Kalk wirkt demnach bei 100° als Klärungsmittel.

Er scheidet Albumin, Caseïn und, wie wir später sehen werden, stickstoffhaltige Substanzen, die sich in dem Rohr und der Runkelrübe finden, vollständig ab. Diese Abscheidung geht ohne Verlust und ohne Umwandlung vor sich.

Es blieb nun noch zu untersuchen übrig, welche Rolle das schwefligsaure Salz spielt, wenn dasselbe die Färbung der zuckerhaltigen Flüssigkeit verhindert.

Die Färbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten rührt von vier Ursachen her:

1) von gefärbten Substanzen, die sich in dem Safte lösen;

2) von dem Zutritt der Luft und dem Mark, aus welchem letzteren sich gefärbte Substanzen bilden;

3) von der beim Abdampfen angewendeten Wärme, wodurch ein Theil des Zuckers und der denselben begleitenden Substanzen unter Bildung gefärbter Substanzen verändert wird;

4) von der Mitwirkung der Luft, des Kalks und des Ammoniaks.

Zweifach-schwefligsaurer Kalk entfärbt fast augenblicklich und ziemlich vollständig die gefärbten Körper, die sich schon fertig gebildet in dem Zuckerrohr und den Runkelrüben vorfinden; er verhindert die Bildung gefärbter Substanzen, die sich unter dem Einflusse der Luft aus dem Marke bilden; er verhindert ferner die Bildung solcher Körper, die während des Abdampfens und namentlich unter Mitwirkung der Luft und eines freien Alkalis entstehen.

Was die in der Runkelrübe und dem Zuckerrohr fertig gebildeten gefärbten Substanzen betrifft, so ist das Entfärbungsvermögen des zweifach-schwefligsauren Kalkes nicht absolut. Es scheint daher zu kommen, dass sich eine farblose Verbindung zwischen dem vegetabilischen Farbstoffe und der schwefligen Säure bildet. Diese Wirkung der schwefligen Säure ist den Chemikern wohl bekannt, so wie auch, dass, wenn in Pflanzentheilen die grüne Substanz in beträchtlicher Menge vorhanden ist, der Saft anfänglich durch zweifach-schwefligsaures Salz entfärbt wird; beim Concentriren erscheint die Farbe etwas und bei beginnendem Sieden vollständig wieder.

Die durch zweifach-schwefligsauren Kalk erzeugte Wirkung ist im Gegentheil vollständig und ausserordentlich dauerhaft. Ich bewahrte sechs Monate lang in schlecht verschlossenen Gefässen zerriebene Runkelrüben auf, welche durch die Einwirkung von zweifach-schwefligsaurem Kalk ungefärbt geblieben waren, während bekanntlich zerriebene Rüben unter den gewöhnlichen Bedingungen schnell gebräunt werden.

In vielen Fällen kann der zweifach-schwefligsaure Kalk mit grossem Vortheile angewendet werden, um die Bildung gefärbter Verbindungen zu verhindern, die später nur sehr schwer zu zerstören sind; solche Verbindungen finden sich z. B. in den Fäden des Hanfs und des Leins nach dem Rösten, in dem Indig nach dem Fällen, in der Lohe, in dem Extrakt gewisser Farbehölzer u. s. w.

Vor der Hand beschränkte ich mich auf die gefärbten Substanzen, die sich von selbst in der Kälte in dem zerriebenen Mark erzeugen, die sich aber niemals in den mit zweifach-schwefligsaurem Kalk behandelten bilden.

Ich füge hinzu, dass durch Abdampfen:

1) einer Lösung von Rohrzucker; 2) des Zuckerrohr- und

3) des Runkelrübensaftes in der Kälte niemals Färbung stattfindet. Beim Abdampfen in der Wärme unter denselben Umständen ist die Färbung kaum zu bemerken; bei der rothen Runkelrübe findet selbst vollständige Entfärbung statt und der erhaltene Zucker ist weiss. Nur in Ausnahmefällen konnte ich eine bemerkbare Färbung wahrnehmen, und selbst dann hatten sich nur Spuren von färbenden Körpern erzeugt.

Der zweifach-schwefligsaure Kalk kann daher bei der Operation der Zuckergewinnung aus dem Zuckerrohr und der Runkelrübe Anwendung finden:

1) als vorzüglich antiseptischer Körper, der die Erzeugung und Wirkung von jedem Ferment verhindert;

2) als Körper der begierig Sauerstoff an sich zieht und deshalb alle Veränderungen verhindert, welche die Gegenwart des Sauerstoffs nach sich ziehen konnten;

3) als Klärungsmittel, das bei 100° den Saft klärt und ihn von allen eiweissartigen, coagulirbaren Körpern befreit*);

4) als Entfärbungsmittel für die schon vorhandenen Farbstoffe;

5) als Substanz, welche im höchsten Grade die Bildung von Farbstoffen verhindert;

6) als Substanz, die alle schädlichen Säuren neutralisirt, die in dem Saft existiren oder darin sich bilden können, und an die Stelle derselben eine fast unwirksame Säure, die schweflige Säure, treten lässt.

Es war nun noch zu untersuchen, in welcher Quantität der zweifach-schwefligsaure Kalk bei der Zuckerfabrikation angewendet werden könne; welche Bedingungen von der Anwendung desselben im Grossen daraus entstehen und welche Unannehmlichkeiten die zu erwartenden Vortheile compensiren könnten. Ich stütze mich dabei auf meine Versuche.

Ich hoffte, dass durch meine Versuche mindestens in den am Aequator gelegenen Gegenden, die Zuckerextraction durch die Sonnenwärme allein vor sich gehen könne, denn es stand

*) Es bleibt jedoch in den auf diese Weise geklärten Säften eine eigenthümliche Substanz zurück, die sich unter dem Einflusse der Alkalien und der Luft zuerst violet und dann braun färbt. Es wäre möglich, dass diese Substanz eine stickstoffhaltige sei.

zu erwarten, dass wenn der Zuckerrohrsaft der freiwilligen Verdunstung an freier Luft überlassen wird, der Zucker ähnlich dem Salz in den Salzgärten ausgeschieden werden würde. In dieser Hoffnung unternahm ich folgende Versuche.

Bekanntlich existiren in Murcia Zuckersiedereien, in denen Zucker aus Zuckerrohr verarbeitet wird. Von da erhielt ich zu meinen Versuchen einige Hundert Pfund frisches Zuckerrohr.

Sie kamen gut erhalten in Paris an, wo ich dieselben im Laboratorium der Sorbonne verarbeitete. Nach dem Urtheil von Sachverständigen war das Zuckerrohr unvollkommen reif, viele Stengel waren angefressen. Die Bearbeitung des Zuckerrohrs versprach keine besondern Resultate.

Der erste Versuch aber, welchen ich anstellte, setzte alle diejenigen der Anwesenden in Erstaunen, die dem Gange in den Zuckersiedereien zu folgen gewöhnt waren.

Der Saft war auf der Reibmaschine mit Zusatz von zweifach-schwefligsauren Kalk dargestellt worden. Nach dem Klären durch Sieden wurde derselbe filtrirt. Der concentrirte Syrup wurde nach abermaligem Filtriren zum langsamen Krystallisiren hingestellt.

Die Krystallisation ging fast bis zur vollkommenen Trockniss vor sich. Was die Natur des Zuckers und seine Menge anbelangt, so hätte eine mit Alkohol ausgeführte Analyse kein besseres Resultat geben können. Der erhaltene Zucker war fast farblos.

Unter diesen Umständen nimmt die ganze Menge des in dem Saft enthaltenen Zuckers eine feste und krystallinische Gestalt an. Die Krystalle sind gross und fest. Sie sind nicht mehr gefärbt, als der gewöhnliche Kandiszucker und enthalten nur Spuren von umgewandeltem Zucker.

Zieht man die fast absolute Reinheit des Saftes in Betracht, der nach beendigten Klären nur reine Zuckerlösung ist, berücksichtigt man ferner das Vermögen des Rohrzuckers, grosse Krystalle zu erzeugen, welches bei dem Runkelrübenzucker nicht zu bemerken ist, so geht daraus hervor, dass mein Verfahren in den Colonien die beste Anwendung finden könnte.

Ich veränderte die Mengen von zweifach-schwefligsaurem Kalk, die Bedingungen des Abdampfens, ich wendete zuweilen nur reifes, zuweilen nur grünes und zuweilen auch schadhaftes

Zuckerrohr an; aber alle meine Versuche gaben mir nur krystallisirten Zucker.

Ich habe bei meinen Versuchen niemals einen Löffel voll wirklich nicht krystallisirbare Melasse gefunden. Die Analyse des Zuckersaftes und die Behandlung desselben durch zweifach-schwefligsauren Kalk waren mit dem Ertrag übereinstimmend. Es ist aber allgemein bekannt, dass der aus dem gepressten Zuckerrohr erhaltene Saft nur die Hälfte oder höchstens zwei Drittheile von dem beträgt, die in dem Zuckerrohr enthalten ist; demnach geht in der Bagasse ein Drittheil von dem in Zuckerrohr enthaltenen Zucker verloren.

Es ist nicht daran zu denken, diesen Zucker in den heissen Ländern durch Auswaschen zu gewinnen, da Luft, Fermente, Zucker und Wärme sich vereinigen, um eine schnelle Gährung zu erzeugen und die Frucht eines solchen Versuchs zu vereiteln.

Mit Wasser aber, das etwas zweifach-schwefligsauren Kalk enthält, ist das Auswaschen leicht zu bewerkstelligen; man kann dasselbe nach Belieben auf einmal, oder in einigen Stunden oder in einigen Tagen vornehmen. Durch hinreichendes Waschen könnte den Bagassen aller Zucker bis auf die letzte Spur entzogen werden.

Die so erhaltenen zuckerhaltigen Waschwässer sind an Zucker fast eben so reich als der Zuckersaft selbst; auf dieselbe Weise bei 100° geklärt, filtrirt und an freier Luft bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, liefert die Lösung ähnliche Produkte wie der Zuckerrohrsaft.

Ich befolgte diese Methode bei den mir zu Gebote stehenden Bagassen mit der grössten Aufmerksamkeit und fand nach Beendigung derselben allen Zucker unverändert in grossen Krystallen und, was die Färbung anbelangt, weit schöner als den Zucker aus den Colonien.

Das Abgeschäumte, die zum Filtriren angewendeten Filter lieferten mir den darin enthaltenen Zucker unversehrt und krystallinisch, obgleich dieselben mehrere Tage an der Luft, unter den zur Gährung günstigsten Bedingungen, gelegen hatten. Es genügt, den Schaum und die Filter mit einer verdünnten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalke zu waschen und die Lösung zu verdampfen.

Der zweifach-schwefligsaure Kalk hatte den Zucker in eine unveränderliche Substanz, ähnlich einem Mineralsalze, umgewandelt. Der Zucker aus dem Safte, den Bagassen, dem Schaume und den Filtern wurde in grossen Krystallen von farblosem oder hellgelbgefärbtem Kandiszucker erhalten.

Alle diese Operationen gehen ohne Mühe vor sich. So lange in der Flüssigkeit zweifach-schwefligsaurer Kalk in einiger Menge enthalten ist, so lange bleibt dieselbe unverändert.

Mir sind die Colonien nicht bekannt, ich kann daher nicht entscheiden, ob die Anwendung meines Verfahrens dort eine Theilung des Besitzes bewirken kann, indem den Negern die Möglichkeit gegeben ist, den Zucker in ihren Wohnungen auszuziehen. Man mache mir nicht den Einwurf, dass kräftige Mühlen zum Zerquetschen des Zuckerrohrs erforderlich sind. Ein Wurzelmesser, ein Reibeisen selbst ist vollkommen genügend, da durch die Anwendung des sauren schwefligsauren Kalkes das Waschen nicht verhindert wird.

Nach einigen vorläufigen Versuchen behandelte ich das mir zu Gebote stehende Zuckerrohr auf folgende Weise:

1. Ich zerkleinerte das Zuckerrohr vermittelst einer Reibmaschine, wie man dieselbe bei den Runkelrüben anwendet und benetzte den entstehenden Brei mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kalk. Ich presste den Saft aus, erhitzte denselben bis zum Sieden, filtrirte und dampfte über freiem Feuer die Flüssigkeit bis zu 1,3 spec. Gewicht ab. Nach eini- Tagen war eine Masse von Kandiszucker entstanden, von welcher keine Melasse abgeschieden werden konnte;

2) die Bagasse oder der zurückbleibende Brei wurde mit Wasser befeuchtet und von neuem ausgepresst, ich erhielt einen an Zucker ärmeren Saft, der bei ähnlicher Behandlung, gleiche Resultate wie der erste gab;

3) wenn es nöthig war, wurde dieselbe Operation nochmals wiederholt.

Im Ganzen hatte ich 1 p. C. vom Gewicht des Zuckers einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem von 10° Brumé angewendet. Ich hatte den Zucker vollständig ausgezogen und ihn in fester Form wiedergefunden.

Meine Operationen, obgleich fabrikmässig ausgeführt, gaben doch durch ihre *Resultate eine* genaue Analyse des Zuckerrohrs.

Mögen geschickte Chemiker, wie Casaseca in Havana, Avequin in Louisiana und Dupuy auf Guadeloupe, denen Rohrzuckerfabriken zu Gebote stehen, meine Versuche im Grossen wiederholen.

Meinem Verfahren ist der Vorwurf zu machen, dass der so erhaltene Zucker einen Geschmack nach schwefliger Säure behält; er verliert denselben aber unter dreierlei Umständen:

1) wenn das Zuckerrohr nach dem Reiben einige Zeit an der Luft steht, so wandelt sich das schwefligsaure Salz in geschmackloses schwefelsaures um;

2) wenn der Zucker in eine ammoniakalische Atmosphäre gebracht wird, so verliert der Zucker seinen schwefligen Geruch und nimmt oft einen sehr angenehmen Geruch nach Vanille an; der Zucker färbt sich aber zuweilen dabei etwas;

3) wenn der Zucker vermittelst Zuckersyrup gedeckt wird (*claircé*), so dass derselbe ungefähr 10 p. C. von seinem Gewichte verliert, so wird ein Zucker erhalten, der den weissesten feinsten Zuckerarten nicht nachsteht.

Für die Fabriken empfehle ich das dritte Verfahren.

Ich erwähne ferner einen Umstand, der in Betracht gezogen werden könnte. Schwefelsäure und schwefligsaure Salze werden bei Gegenwart von organischen Substanzen zu Sulfureten reducirt. Die Bildung von Schwefelmetallen und das daraus folgende Auftreten von freiem Schwefel zeigte sich bei keiner der vielen Proben, die zum Theil und namentlich bezüglich des Rübenzuckers schon sehr alt sind.

100 Kilogramme gutes Zuckerrohr enthalten ungefähr 18 Kilogramme Zucker. Man zieht bei guter Arbeit daraus 60 Kilogramme Saft aus, in welchen 12 Kilogramme Zucker enthalten ist.

Aus diesem Saft erhält man 6—7 Kilogramme rohen Zucker, 5—6 Kilogramme gingen also während der Bearbeitung des Saftes verloren, während 6 Kilogramme in der Bagasse zurückblieben.

Daraus folgt, dass bei Anwendung des neuen Verfahrens nur aus dem Saft, anstatt 6—7 Kilogramme rohen Zuckers, 12 Kilogrammen erhalten werden können; wendet man aber das Verfahren zu gleicher Zeit auf den Saft und auf die Bagasse an, so kann man aus 100 Kilogrammen Zuckerrohr 17—18 Kilogramme Zucker erhalten.

Meine Angaben, dass der Ertrag an Zucker aus dem Zucker-

mehr verdoppelt werden könne, waren daher keineswegs übertrieben, ich bin vielmehr weit hinter der Wahrheit zurückgeblieben.

Die Zukunft wird entscheiden und ich erwarte ihr Urtheil mit Vertrauen! Vermittelst des zweifach-schwefligsauren Kalkes kann der Fabrikant alles ausführen, was der Chemiker mit Alkohol vornimmt; wenn der Eine 18 Kilogramme Zucker aus dem Zuckerrohr gewinnt, so wird gewiss eines Tages der Andere nicht weniger erzielen.

Die Fragen, ob es besser sei, die Zuckerlösung bis zum Ende durch Sieden abzudampfen, oder den Syrup bis zum spec. Gew. von 1,3 zu concentriren und das Abdampfen im Trockenofen zu vollenden, oder die Abdampfung in grossen Kisten an der Sonne vorzunehmen, kann ich nicht entscheiden.

Ich bemerke nur, dass die Gegenwart von zweifach-schwefligsaurem Kalk, indem derselbe die Bildung und die Wirkung der Fermente verhindert, die Anwendung hölzerner, nicht tiefer, wohl aber breiterer Abdampfungskisten, und eben sowohl die von wirklichen Gradirhäusern möglich macht.

Es steht mir keine hinreichende Menge von Zuckersaft zu Gebote, um solche Versuche im Grossen vornehmen zu können, ich will aber durch folgenden Versuch zeigen, dass mein Verfahren im Grossen versucht zu werden verdient.

Runkelrübensaft, zu welchem ich 4 p. C. der Normallösung von zweifach-shwefligsaurem Kalk gesetzt hatte, wurde geklärt und dann in einen kleinen Kasten aus Tannenholz gegossen, der vorher mit gelöstem Bisulfit gewaschen worden war. Der Boden der Kiste war durchlöchert und durch die Löcher gingen Bindfäden. In dem Masse, als sich der Zuckersaft in eine unter den Löchern befindliche Schale ansammelte, wurde derselbe zurückgegossen. Nachdem der Saft auf diese Weise concentrit worden war, wurde der Syrup in ein flaches Gefäss gebracht, in welchem er fast vollständig krystallisirte. Aus der geringen Menge Melasse, die von den Krystallen abgeschieden werden konnte, setzten sich noch deutliche Krystalle von Rohrzucker ab.

Wenn dieser Versuch in einem unvollkommenen Apparate mit Runkelrübensafte gelang, warum sollte es bei dem reineren und reicheren Zuckerrohrsafte in den warmen Ländern, bei zweckmässig construirten Apparaten nicht der Fall sein? Warum sollte man in der so intensiven und anhaltenden Sonnen-

wärme jener Länder nicht ein Mittel seyn, die Steinkohle und andere Brennmaterialien zu ersetzen, die jenen Ländern mangeln?

Wenn auch über die Abdampfungsweise, welche in den Colonien vorgezogen werden muss, nur die Erfahrung im Grossen entscheiden kann, so ist doch das Resultat das ich bei Bearbeitung von einigen Hundert Pfunden Zuckerrohr erhielt, überzeugend, dass für die Extraction des Zuckers in den Colonien eine neue Aera begonnen hat, da deren Zuckersaft und der Bagasse aller Gährungsstoff entzogen werden wird.

Ich wurde nun veranlasst, sogleich alle möglichen Schritte zu thun, um meinem Systeme entweder in den französischen Colonien, oder in Algerien Eingang zu verschaffen; namentlich richtete sich meine Aufmerksamkeit auf das letztgenannte Land, in welchem nach dem Ausspruche wohl unterrichteter Personen, das Zuckerrohr gut gedeihen würde. Während ich aber veranlasst war, alle meine Aufmerksamkeit vorzugsweise dem Zuckerrohr zuzuwenden, das den besten Erfolg versprach, sah ich wohl ein, dass ich meinem Heimathslande, das keine Colonien besitzt, aber die Runkelrübe in grossem Massstabe baut, schuldig sei, meine Versuche dem einheimischen Zucker zuzuwenden und ein Gleichgewicht zwischen dem Rübenzucker und dem Rohrzucker aufrecht zu erhalten, das meine Resultate zu zerstören drohten. In dieser Absicht unternahm ich wiederholte Versuche mit der Runkelrübe.

Da die Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohr in Auspressen, Klären, schnelles oder langsames Abdampfen und wiederholtes Filtriren zerfällt, so kann man sich von der Bearbeitung der Runkelrübe eine Vorstellung machen, die in der That von der des Zuckerrohrs wenig abweicht. Wenn mir aber das Zuckerrohr so ausgezeichnete Resultate gab, dass für den Vorzug meines Verfahrens nicht der geringste Zweifel übrig bleibt, so stellten sich mir bei gleicher Behandlung der Runkelrübe die grössten Schwierigkeiten entgegen.

Vor Allen ist die einheimische Zuckerfabrikation weiter vorgeschritten und nicht solcher durchgreifenden Verbesserungen fähig, als die Fabrikation in den Colonien. Da der Zucker vollständiger ausgezogen wird, so bleibt weniger Zucker in dem Marke zurück. Da das zurückbleibende Mark als Viehfutter *benutzt wird, so* ist der Zucker nicht eigentlich verloren. Der *billigen Preise* der Steinkohlen wegen ist die Abdampfungsme-

thode durch Feuer die vorzüglichere. Da endlich der Runkelrübensaft eine grosse Menge von Salzen enthält, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern können, so entsteht dadurch ein Verlust, der durch das neue Verfahren nicht aufgehoben wird.

Die Rechnung in runden Zahlen kann auf folgende Weise geschehen: 100 Kilogramme Runkelrüben enthalten im Mittel 10 Kilogramme Zucker, von welchen 1 Kilogrm. in dem Marke und 2 Kilogrm. in der Melasse bleiben; sieben Kilogramme könnte also der Fabrikant in Form von rohem Zucker in den Handel bringen. Aber nur einige Fabrikanten erreichen diese Quantität, und ich glaube, dass selbst in Frankreich, wo dieser Zweig der Industrie geschickt gehandhabt wird, der mittlere Ertrag nicht 6 Kilogramme überschreitet; daraus folgt, dass ein absoluter Verlust von 1 p. C. Zucker stattfindet, welcher bei der Arbeit verloren geht.

Als Grenze der durch mein Verfahren zn erwartenden Verbesserungen betrachte ich vor der Hand eine Ausbeute von 8 p. C., oder einen Mehrertrag von 33 p. C.

Es war aber weniger meine Absicht, den grossen Runkelrübenzuckerfabriken vollkommene Darstellungsmethoden zu verschaffen, als vielmehr Mittel an die Hand zu geben, durch welche der Rübenzucker in kleinster Quantität auf jedem Bauerhofe dargestellt werden könne.

Während ich die Frage von diesem Standpunkte aus betrachtete, wendeten die Gebrüder Claes in Lembecy, ohne dass ich etwas davon wusste, ein ähnliches Verfahren im Grossen an. Es liegt folglich diesen Herren ob, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen. Ich für meinen Theil gebe nur die von mir im Laboratorium erhaltenen Resultate.

Zuerst war die Frage zu beantworten, ob man der Runkelrübe allen darin enthaltenen Zucker entziehen und in den Saft bringen könne. Dies ist ohne allen Zweifel der Fall. Denn, wenn man das Mark mit Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk wäscht, so muss man eine Flüssigkeit erhalten, welche dem Saft, was den Gehalt an Zucker anbelangt, wenig nachsteht; eben so muss das zurückbleibende Mark beinahe erschöpft sein.

Wenn man diese Waschwässer auf die Reibmaschiene gösse, so dienten dieselben als Präservativ für neue Mengen von Mark.

Was das *erschöpfte Mark betrifft*, so ist mir nicht unbekannt, *dass man allgemein annimmt*, das erschöpfte Mark könne

nicht mehr zum Viehfutter benutzt werden. Die Erfahrung muss hierüber entscheiden; es wäre aber wirklich sonderbar, dass ein Mark, das vor dem Waschen noch so reich an stickstoffhaltigen Substanzen und assimilirbaren Körpern war, alle nährende Eigenschaft verloren haben sollte; das Mark vollständig auszuziehen und es dann mit der Melasse zu stärken, wodurch das Mark den Zucker und die Salze wieder erhielt, wäre meiner Ansicht nach nicht unlogisch; doch ich wiederhole es, dass hierüber nur die Erfahrung entscheiden und bestimmen kann, bis zu welcher Quantität Melasse von dem Vieh vertragen wird.

Ich will durch das Vorstehende nur festzustellen suchen, dass das vollständige Erschöpfen des Markes anzuempfehlen ist, wenn man über eine Flüssigkeit verfügen kann, welche jede Veränderung, jede Gährung des Saftes verhindert.

Der absolute Verlust von 1 p. C. Runkelrübenzucker oder von 10 p. C. des in der Rübe enthaltenen Zuckers, hat durchaus nichts Ausserordentliches; ich glaube sogar, dass der Verlust bedeutender ist und dass in dieser Hinsicht noch erhebliche Verbesserungen zu machen sind.

Dieser Verlust entsteht durch das, was in dem Schaum, der Thierkohle und in den Filtern bleibt, und was durch Gährung während der Arbeit zerstört wird. Diese Verlustquellen würden indess mein Verfahren zum grössten Theile vernichten.

Was die Thierkohle anbelangt, so würde der Verbrauch derselben, wenn auch nicht auf nichts reducirt werden, doch nur bei der Bearbeitung des rohen Zuckers Anwendung finden.

Was das Abgeschäumte betrifft, so wirkt der zweifach-schwefligsaure Kalk auf doppelte Weise. Einmal bewirkt derselbe die Coagulation der eiweissartigen Substanzen, welche den Schaum bilden, leicht und vollständig. Das andere Mal erzeugt derselbe einen Schaum, der sich an der Luft nicht verändert und nicht in Gährung übergeht. Wenn die Bearbeitung im Grossen in dieser Hinsicht unerwartete Schwierigkeiten darböte, so würde jedenfalls ein Zusatz von einigen Tausendtheilen von zweifach-schwefligsaurem Kalk die Hebung derselben bewirken.

Um die Säcke, Filter und sonstige Geräthschaften vor der Einwirkung der Fermente zu schützen, braucht man dieselben nur vor der Anwendung und unmittelbar nach der Anwendung *mit Wasser zu* waschen, welche zweifach-schwefligsauren Kalk auf-

gelöst enthält, wie auch schon von Dubrunfaut und Kuhlmann angerathen worden ist.

Nach Allem glaube ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass durch eine gehörig geleitete Anwendung von zweifach-schwefligsaurem Kalke aller Zucker aus dem Mark gezogen werden kann; sie giebt uns ferner ein Mittel an die Hand, den Verlust, den man durch Gährung des Schaumes, der Beutel, Filter u. s. w. erleidet, zu verhindern. Da diese beiden Verlustquellen sich auf 2—3 p. C. der 10 Procente, welche in den Runkelrüben enthalten sind, erstreckt, so wäre die Verminderung derselben nicht ohne Bedeutung.

Eine andere Verlustquelle liegt ferner in der Gegenwart der Salze, die man gewöhnlich als die hauptsächlichste Ursache zur Bildung der Melasse betrachtet. Ich hatte Gelegenheit, alle Unannehmlichkeiten kennen zu lernen, welche man der Einwirkung dieser verschiedenen in der Runkelrübe enthaltenen Salze zuschreibt. Bei dem Zuckerrohr ist ein wenig zweifach-schwefligsaurer Kalk hinreichend, damit das durch das Wasser erhaltene Resultat dem des durch Alkohol erhaltenen gleich sei; dies kommt daher, dass in dem Rohrzuckersafte nur sehr wenig Salze enthalten sind. Bei dem Runkelrübensafte verhält sich die Sache anders; wie man es auch anstellen möge, so ist doch die Behandlung mit zweifach-schwefligsaurem Kalke immer von der mit Alkohol verschieden, hauptsächlich dadurch, dass das Wasser des Saftes Salze auflöst, die beim Behandeln mit Alkohol ungelöst zurückbleiben. Deshalb ist es auch schwierig, den Runkelrübenzucker in deutlichen Krystallen zu erhalten. Ferner blieb mir nach dem Krystallisiren, wenn nicht Melasse, doch wenigstens ein weiches Produkt zurück.

Obgleich ich einen grossen Einfluss der Salze auf die Krystallisation des Zuckers nicht läugne, kann ich doch die Gegenwart derselben als alleinige Ursache der Bildung der Melasse oder der weichen Krystalle nicht zugeben. Denn, wenn die Salze das Krystallisiren des Zuckers verhinderten, so dürfte, wenn man 40 Liter Saft verdampfte, den Rückstand verbrennte und die erhaltenen Salze zu 10 Litern Saft setzte, der letztere keinen krystallisirten Zucker liefern. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass bei dieser Menge die Salze der Runkelrübe nicht den erwähnten Einfluss ausüben.

Die Bildung von Melasse muss daher auch noch anderen Ursachen zugeschrieben werden. Es wäre nicht richtig, wenn man behauptete, dass jedes Verfahren, welches nicht die Salze ausscheidet, ohne Einfluss auf die Bildung der Melasse bleiben müsse. Alle meine Versuche überzeugten mich vom Gegentheil. Ich habe allerdings die Bildung der Melasse nicht ganz vermeiden können, ich habe dieselbe aber auf eine Quantität reducirt, die weit geringer, als die nach der bisher angewendeten Methode erhaltene ist.

Man versichert, dass in einigen französichen Zuckerfabriken, an deren Spitze erfahrene Leute stehen, die Ausbeute bis zu 8 p. C. vom Gewicht der angewendeten Runkelrüben betragen soll. Dieses Resultat stimmt mit den aus meinen Versuchen hervorgegangenen Ergebnissen völlig überein.

Ich will nun versuchen, einige für die Industrie wichtige Fragen zu beantworten. Ich werde dies mit der grössten Aufrichtigkeit thun und den Fabrikanten und Geschäftsleuten überlassen, den Werth meiner Ansicht zu beurtheilen.

Die Zuckerfabrikation hat in einigen Ländern des Continents einen solchen Aufschwung genommen, dass besondere Anstalten zur Construktion der bei der Zuckerfabrikation angewendeten Maschinen, zur Fabrikation und Wiederbelebung der Thierkohle, zur Destillation und Benutzung der abfallenden Melasse auf Alkohol und die darin enthaltenen Salze entstanden sind. Alle diese Zweige der Industrie befinden sich in grosser Aufregung.

Wenn es gelingt, das zweifach-schweflige Salz bei der Rübenzuckerfabrikation einzuführen, so werden durch dieses Verfahren viele Wege zu neuen Erfindungen angebahnt, die ich aber natürlicherweise nicht voraussehen kann.

Ich glaube, dass die Reibemaschinen so lange in Gebrauch bleiben werden, so lange nicht die durch ein Wurzelmesser erhaltenen Rübenabschnitte, welche durch systematisches Waschen erschöpft werden, bessere Resultate liefern. Die durch Maceration erhaltenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten verarbeiten sich aber weit leichter als die natürlichen von den Reibmaschienen und Pressen herrührenden Säfte.

Ich wage nicht zu entscheiden, ob die gegenwärtig allgemein angewendeten Pressen und Reibmaschinen in Gebrauch bleiben werden. Alles ist dabei auf schnelle Arbeit berechnet.

Wenn jedoch der Brei durch Zusatz von saurem schwefligsaurem Kalk nicht mehr verändert werden kam, sind langsam mit grossen Massen operirende Pressen jedenfalls vorzuziehen.

Das Klären geschieht vermittelst des zweifach-schwefligsaurem Kalkes auf dieselbe Weise wie vermittelst des Kalkes; die zum Klären dienenden Pfannen werden deshalb stets unentbehrlich sein.

Die Taylor'schen oder ähnlichen Filter spielen bei dem neuen Verfahren, abgesehen von den Fällen, in welchen man durch Absetzenlassen die Flüssigkeit klärt, dieselbe Rolle wie bei dem älteren.

Die Abdampfungsapparate über freiem Feuer können beim Beginn der Concentration des Saftes benutzt werden, später muss man aber zum Abdampfen mit Dampf geheizte Kessel oder den Trockenofen anwenden. Ich überzeugte mich, dass die Gefässe aus Blech, Gusseisen, verzinntem Kupfer und wahrscheinlich auch aus Holz oder feuerfesten Steinen construirt sein können.

Die Anwendung der Thierkohle kann abgeschafft, verringert oder beibehalten werden, je nachdem man rohen Zucker oder Raffinat fabricirt.

Die Melasse und die darin enthaltenen Salze können wie früher benutzt werden; die Anwendung eines Theils der Melasse zum Tränken des ausgezogenen Breies behufs des Viehfutters ist schon erwähnt worden.

Wenn in einem Lande, wie in dem *Département du Nord,* in welchem man alle Nebenprodukte sorgfältig benutzt, Kalisalze in so grosser Menge in der Melasse vorkommen, dass dieselben, wenn man die Melasse als Futter anwendete, in den Dünger übergeben und dem Boden zurückgegeben werden könnten, wenn man in diesem Lande die Melasse ausführt, so gehen dem Boden beträchtliche Mengen von Kalisalzen verloren und gewiss wird man die Ausfuhr der Melasse eines Tages bereuen.

Vom Standpunkte der allgemeinen Benutzung des Bodens eines Landes aus betrachtet, würde nach meiner Ansicht folgender Gang der Logik am besten angemessen sein: man zieht aus der Runkelrübe allen darin enthaltenen krystallisirbaren Zucker und giebt dem ausgezogenen Marke einen Theil der Melasse und der Salze zurück. *Damit aber* auch das Privatinteresse ver-

treten sei, muss es vortheilhafter sein, den Zucker vollständig auszuziehen, als die Melasse zu verkaufen.

Vorstehende Bemerkungen werden jedem bei der Runkelrübenzuckerfabrikation Betheiligten gestatten, die von mir hinsichtlich der Behandelung der Runkelrübe aufgestellten Thatsachen zu beurtheilen.

Ich zerrieb Runkelrüben und befeuchtete den Brei mit 2,5 p. C. vom Gewichte der Rüben mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalk von 10° Baumé. Ich presste den Brei aus und erhitzte den Saft bis zum Sieden. Nach beendigtem Klären wurde die Flüssigkeit vermittelst des Polarisationsapparates analysirt. Nach dem Abdampfen über freiem Feuer bis zur Syrupsconsistenz wurde der filtrirte Saft im Trockenofen verdampft, bis derselbe in eine strohgelbe krystallinische Masse verwandelt war; letztere wurde gleichfalls vermittelst des Polarisationsapparates geprüft.

Die Analyse dieser feuchten Masse gestattete die Menge des darin enthaltenen wirklichen Zuckers zu bestimmen; den Rest bildeten das Wasser, die Salze u. s. w.

4,356 Liter Saft, 521,4 Grm. Zucker enthaltend, gaben eine körnige Masse, die 528,2 Grm. Zucker enthielt.

0,984 Liter Saft, 105,3 Grm. Zucker enthaltend, gaben eine körnige Masse, die 104,9 Grm. Zucker enthielt.

1,045 Liter Saft, 112,4 Grm. Zucker enthaltend, gaben eine körnige Masse, die 113,1 Grm. Zucker enthielt.

Daraus folgt, dass während des Klärens, des anfänglichen Concentrirens über freiem Feuer, des nachherigen Abdampfens im Trockenofen und der darauf folgenden Krystallisation, der mit zweifach-schwefligsauren Kalk behandelte Zucker unversehrt geblieben ist.

Bei allen meinen Versuchen fand dieselbe Uebereinstimmung statt. Die geringen Differenzen, die bald nach der einen Richtung, bald nach der anderen wahrzunehmen waren, betrugen nie mehr als zwei bis drei Hundertheile, welche gewöhnlich in der Praxis nicht berücksichtigt werden.

Der Brei, aus welchem der bei vorstehenden drei Beispielen erwähnte Saft erhalten worden war, wurde mit Wasser getränkt; er lieferte beim Auspressen eine zuckerhaltige Flüssigkeit.

Dieselbe Operation wiederholt gab Flüssigkeiten, die fast nicht mehr süss waren; zu dem zuletzt angewendeten Wasser war etwas zweifach-schwefligsaurer Kalk zugesetzt worden.

Nachdem diese Flüssigkeiten zusammengegossen, filtrirt, über freiem Feuer abgedampft und dann von Neuem filtrirt worden waren, erhielt ich beim Verdunsten im Trockenofen krystallinische Massen, welche den aus dem Saft direkt erhaltenen ähnlich waren. Der in den Massen enthaltene Zucker entsprach dem Gewicht nach genau derjenigen Menge, welche in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten war.

Zuletzt wurden der Schaum und die Filter mit Wasser gewaschen, das etwas zweifach-schwefligsaures Salz gelöst enthielt; ich erhielt dadurch eine Lösung, die ich zum Absetzen ruhig stehen liess; ungefähr nach zehn Tagen hatte die Flüssigkeit 4,5° Baumé, sie wurde aber so wie der Runkelrübensaft geklärt und behandelt; die erhaltenen krystallinischen Massen standen den direkt gewonnenen Produkten wenig nach.

Im Laufe meiner Untersuchung behandelte ich Runkelrüben von allen Grössen und Farben, von jedem Alter, reife, unreife, im Keller aufbewahrte, faule und angefressene. Die bei einer jedesmaligen Behandlung erhaltenen krystallinischen Massen enthielten stets diejenige Menge Zucker unverändert, welche durch die Analyse vor der Behandlung angegeben worden war; die beobachteten Differenzen rührten nur von physikalischen Ursachen her, und der erhaltene Zucker zeigte dann andere Eigenschaften. Nur äusserst selten gab mir die Runkelrübe so schöne Resultate als das Zuckerrohr; anstatt ein hartes und deutliches Korn zu erhalten, wurden die Massen allmählich fest.

Für Chemiker und Fabrikanten, denen Payen's vortreffliche Untersuchungsmethode bekannt ist, dürfte folgender einfacher Versuch nicht uninteressant sein.

Man behandelt ungefähr zehn Runkelrüben mit zweifach-schwefligsaurem Kalk und dampft darauf den Saft nach dem Klären bis auf 25° Baumé ab. Bei dieser Concentration klärt man den Saft und filtrirt, oder filtrirt selbst ohne Klärung. Darauf dampft man bis 37—38° Baumé ab und überlässt die concentrirte Flüssigkeit drei oder vier Tage lang in einem Trockenofen bei 40° sich selbst.

Die krystallisirte Masse erscheint nach starkem Auspressen als Rohzucker von schönem Aussehen, dessen Zuckergehalt auch praktisch zu erhalten ist.

Wenn man einige Runkelrüben mit zweifach-schwefligsaurem Salz behandelt, so wird man finden, dass dieselben 13—15 p. C. Saft liefern, welcher wiederum einen teigigen Rückstand hinterlässt, der nach dem Pressen 7—10 p. C. vom Gewicht des Saftes weissen Zucker liefert.

Das Sieden ist gewöhnlich ziemlich stürmisch, wenn man mit zweifach-schwefligsaurem Kalk arbeitet. Ich habe diese Eigenthümlichkeit nicht erklären können; man bezwingt sie aber sehr gut durch Anwendung von etwas Fett oder besser noch durch etwas Oelsäure. Durch dieses Aufschäumen könnte man veranlasst werden, zum Abdampfen des Runkelrübensaftes eine andere Form der Gefässe anzuempfehlen, besonders wenn der Saft von noch nicht ganz reifen Runkelrüben herrührt.

Vermittelst meines Verfahrens ist es möglich, selbst aus flockigen und faulen Runkelrüben allen darin enthaltenen Zucker eben so gut wie aus gesunden zu gewinnen. Dem Aussehen nach unterscheiden sich die Produkte wenig von einander; aber so findet sich die in den Rüben durch die Analyse angegebene Menge Zucker vollständig in den gewonnenen Krystallmassen wieder.

Wenn man den gegenwärtig in den Zuckerfabriken angewendeten Gang mit dem vergleicht, der bei Anwendung meines Verfahrens befolgt werden müsste, so sind folgende Umstände zu beobachten.

Allgemein nimmt man das Reiben der Rüben an freier Luft ohne besondere Vorsichtsmassregeln vor; die daraus folgenden Veränderungen machen ein schnelles Auspressen unerlässlich. So schnell als auch das Auspressen geschehen mag, so kann doch eine Veränderung des Saftes nicht vermieden werden.

Das Klären mit Kalk verstärkt die Färbung des Saftes und veranlasst die Anwendung von Thierkohle, als Mittel zur Entfärbung und zur Absorption des überschüssig angewendeten Kalkes.

Das Abdampfen bei grosser Hitze wandelt einen Theil des Zuckers in nicht krystallisirbaren um, daraus folgt die Nothwendigkeit, in verschiedenen Portionen zu kochen und den festen

Zucker in vier bis fünf immer weniger ergiebigen Krystallisationen zu gewinnen.

Durch mein Verfahren kann man Runkelrüben im Voraus reiben, die zerriebene Masse langsam und wiederholt auspressen, um dieselbe durch Befeuchten mit Wasser vollständig zu erschöpfen.

Nach dem Klären erscheint die Flüssigkeit klar und farblos, so dass eine Anwendung von Thierkohle nicht nothwendig ist.

Die bei ziemlich hoher Temperatur bis zu 1,3 spec. Gewichte abgedampfte Flüssigkeit krystallisirt, in dem Trockenofen concentrirt, ohne Färbung und wird fast vollständig fest.

Ich bin, meinen Versuchen zufolge, zu der Ueberzeugung gekommen, dass das langsame Krystallisationsverfahren bei Anwendung meiner Methode leicht und auf einfache Weise anzuwenden sein wird.

Es entstand aber nun die Frage, ob das mit zweifachschwefligsaurem Kalk behandelte Mark von dem Vieh ohne Nachtheil gefressen werden könne und ob der nach meiner Methode erhaltene rohe Zucker der Raffination keine Schwierigkeiten entgegen setzte.

Beide Fragen konnten jedoch nicht im Laboratorium, sondern nur in einer grossen Zuckerfabrik auf genügende Weise beantwortet werden.

Meine Arbeit war bis zu diesem Punkte gediehen, als der Zuckerfabrikant Paul Claes aus Lembecq, als ein von der belgischen Regierung mit der Begutachtung meiner Untersuchungen beauftragte Commisar nach Paris kam. Herr Claes theilte mir mit, dass er ein dem meinigen ähnliches Verfahren angewendet und bei seinen Untersuchungen folgende Resultate erhalten habe:

„Während der letzten Verarbeitung wurden in Lembecq gegen 2500000 Kilogramme Runkelrüben mit schwefliger Säure behandelt.

Die flüssige schweflige Säure zeigte 4,5° Brumé; sie wurde mit der 200fachen Menge Wasser verdünnt und über die Reibmaschine gegossen.

Der Runkelrübensaft wurde mit Kalk ungefähr bei 60° geklärt; es wurde Kreide zugesetzt, wodurch grosse Körner sich

absetzten. Der geklärte Saft war fast farblos. Während der ganzen Dauer der Extraktion war keine andere Färbung zu bemerken, als die durch Contakt mit anderen Körpern entstanden war.

Die Quantität des erhaltenen Zuckers war weit beträchtlicher.

Der Zucker war, ohne dass derselbe gedeckt worden war, weit schöner und das Korn weit feiner. Im Handel wurde derselbe anderem weit vorgezogen."

Herr Claes war auch meiner Meinung, dass die direkte Anwendung des zweifach-schwefligsauren Kalkes der Anwendung der schwefligen Säure vorzuziehen sei.

Bis hierher waren meine Untersuchungen in der Stille des Laboratoriums ausgeführt worden, aber nicht ungestraft lassen sich Fragen berühren, an die sich wichtige Interessen knüpfen. Das Resultat meiner Untersuchungen war bekannt geworden und auf Veranlassung der Fabrikanten des *Departement du Nord* und der Abgesandten der Colonien ernannte die Regierung der französischen Republik eine Commission zur Prüfung meines Verfahrens.

Die Resultate der Prüfung waren, dass es zur Schätzung des Werthes des neuen Systemes unerlässlich sei, das neue Verfahren auf eine ganze Ernte anzuwenden.

Heute veröffentliche ich gegenwärtige Abhandlung und ersuche alle Zuckerfabrikanten Belgiens und Frankreichs, die darin niedergelegten Thatsachen mit der Runkelrübe und dem Zuckerrohr zu prüfen. Ich werde für etwaige Mittheilungen sehr dankbar sein.

Was ich suche, ist nur die Wahrheit und da ich meine Versuche der öffentlichen Beurtheilung übergebe, kann jeder selbst unterscheiden.

Man erlaube mir, einen Punkt besonders hervorzuheben; das zweifach-schwefligsaure Salz nämlich bewirkt, dass der Brei und der Saft sich während der ersten Operationen der Zuckerfabrikation nicht verändert; vermittelst dieser Substanz kann man die Runkelrüben zum zweiten Male auspressen, und den schlechten Zustand der Runkelrüben gegen das Ende der Ernte verbessern; dadurch wird die Fabrikation gleichförmig und regelmässig während ihrer ganzen Dauer.

Wenn wider Erwarten die Fabrikation von einheimischem Zucker keinen Vortheil von der Anwendung meines Verfahrens haben sollte, so kann ich immer noch nicht zugeben, dass der Einfluss desselben auf die Extraktion des Zuckers in unserm Klima annulirt worden sei.

Wenn ein Wurzelmesser, einige Fässer, ein Kessel und einige Schalen zur Extraction des Zuckers von ungefähr tausend Kilogrammen Runkelrüben hinreichend sind, wenn man sogleich einen weissern Zucker, als die beste Sorte des käuflichen Rohzuckers erhält, so lässt sich erwarten dass die fortwährend steigende Consumtion des Zuckers in der Zukunft die Fabrikation desselben in allen Ländern volksthümlich machen wird.

Wie auch das später endlich angenommene Verfahren sein möge, so kann ich doch nicht genug anempfehlen, dass man stets damit beginnen muss, den zweifach-schwefligsauren Kalk als Präservatif dem Saft in demselben Augenblicke zuzusetzen, als derselbe mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt.

Basirt man sich auf die oben angegebenen Thatsachen und Principien, so versteht es sich von selbst, dass das neue Verfahren unter verschiedener Gestalt im Grossen ins Werk gesetzt werden kann. Später hoffe ich die vergleichenden Versuche veröffentlichen zu können, die ich fortzusetzen beabsichtige.

Ich begnüge mich vor der Hand einige dieser Formen anzugeben:

1. Man klärt die zerriebenen Runkelrüben.

2. Man klärt den durch Auspressen erhaltenen Saft nun vermittelst zweifach-schwefligsauren Kalkes. Nach dem Klären lässt man absetzen oder filtrirt durch das Taylor'sche Filter. Man kocht die so erhaltene Flüssigkeit ein, ungeachtet der Trübung, die sich während des Einkochens bemerklich macht.

3. Man klärt durch zweifach-schwefligsauren Kalk, filtrirt oder decantirt; dampft bis zu 25° Baumé ab, filtrirt zum zweiten Male und kocht dann den Saft ein.

4. Man klärt durch zweifach-schwefligsauren Kalk, filtrirt und decantirt, dampft bis zu 25° Baumé ab, filtrirt, kocht bis zu 38° Baumé ein und bringt dann den Syrup in den Trockenofen, in welchem derselbe langsam krystallisirt.

5. Man verhütet eine Veränderung des zerriebenen Markes durch eine geringe Menge von zweifach-schwefligsaurem Kalk, klärt wie gewöhnlich mit Kalk, filtrirt durch Thierkohle und setzt darauf Thierkohle hinzu, bis die Flüssigkeit neutral ist oder schwach sauer reagirt. Man dampft dann bis zu 25° Baumé ab, filtrirt und kocht den Syrup ein.

6. Man klärt durch zweifach-schwefligsauren Kalk, filtrirt oder decantirt, dampft den Saft bis 25° Baumé ein, neutralisirt denselben oder macht ihn schwach alkalisch, filtrirt durch Thierkohle und verfährt dann wie gewöhnlich.

7. Man giesst eine verdünnte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalk über die Reibmaschine, klärt den Saft mit Kalk und verfährt dann wie früher angegeben worden ist.

Ehe ich meine Abhandlung beendige, sei es mir gestattet, in der Kürze die Arbeiten derjenigen Chemiker und Gewerbtreibenden anzuführen, welche auf dem von mir eingeschlagenen Wege vorausgegangen sind.

Dem Chemiker Proust, dessen Namen eine so wichtige und ehrenwerthe Stelle in der Geschichte des Zuckers einnimmt verdanke ich die erste Idee zu meinen Versuchen. Unabhängig von der bekannten Anwendung des schwefligsauren Kalkes bei der Gewinnung des Traubenzuckers, empfiehlt der genannte Chemiker in dem Journal de Physique vom Jahre 1810 die Anwendung des schwefligsauren Kalkes bei dem Saft des Zuckerrohrs, des Ahornes u. s. w.

Drapiez empfahl 1811 die Anwendung der schwefligen Säure.

Perpère's Versuche mit dieser Substanz im Jahre 1812 führten zu keinem günstigen Resultate.

Jordan von Haber schlug die schweflige Säure vor; er wendete aber schweflige Säure, Schwefelsäure oder Kalk ohne Unterschied an.

Im Jahre 1846 nahm Boutin ein Patent auf die Anwendung der schwefligsauren Thonerde; dasselbe war schon von Stolle 1838 geschehen.

Im Jahre 1848 nahm Meige ein Patent auf die Anwendung der schwefligen Säure und des Schwefelcalciums, welche beiden Körper schon von Meiret in Rheims behufs des Traubenzuckers vorgeschlagen worden waren.

In diese Kategorie gehört auch ein Patent von Dubrunfaut über die Anwendung der schwefligen Säure im Allgemeinen.

Ich erkenne vollkommen an, dass alles Verdienst des neuen Verfahrens dem Chemiker Proust zukommt, und dass ich nur dessen Vorschlägen gefolgt bin.

VI.

Beiträge zur Kenntniss der Alkoholate und der salpetersauren Magnesia.

Von

A. Chodnew, Prof. zu Charkow.

(Aus d. Bullet. de l'Acad. de St. Petersbourg VIII, 137.)

Im Jahre 1827 machte Th. Graham die Chemiker mit einer merkwürdigen Gruppe von Verbindungen bekannt, die er, der Analogie nach mit den Hydraten, *Alkoholate* benannte*). Nach diesem Gelehrten, sollte nämlich absoluter Weingeist die Fähigkeit besitzen mit einigen wasserfreien Salzen Verbindungen zu bilden, in denen Alkohol die Rolle des Krystallwassers spiele.

Man konnte damals schon aus der erwähnten Abhandlung von Graham schliessen, dass die Zusammenstellung der Alkoholate von ihm nicht genau bestimmt worden ist. Niemand hatte aber bis zur letzten Zeit diesem nicht ganz genau untersuchten und sehr interessanten Gegenstande seine Aufmerksamkeit geschenkt, um die schöne Entdeckung von Graham zu vervollständigen. Und da man die Verbindungen, die Kuhlmann bei seiner Untersuchung „über die Einwirkung der sauren Chlormetalle auf den wasserfreien Weingeist" **) erhalten hatte, gewöhnlich nicht zur Klasse der Alkoholate rechnet, so blieben dieselben eben so gut, wie ganz vergessen.

Im vorigen Jahre hat Einbrodt von Neuem die Aufmerk-

---

*) Deutsche Uebersetzung von Schweiger-Seidel, in Schweiger's Jahrbuch der Chem. und Phys. LV. 180.

**) Ann. der Chem. und *Pharm.* XXXIII. 101.

samkeit der Chemiker auf die Alkoholate gerichtet: derselbe verwirft aber die Existenz des Alkoholats der salpetersauren Magnesia; bezweifelt überhaupt die Möglichkeit von Alkoholaten und betrachtet dieselben als blosse Gemenge*).

In letzter Zeit musste ich möglichst alles, was bis jetzt über den Alkohol geschrieben wurde, überlesen; und als die letztgenannte Arbeit in meine Hände kam, sah ich beim aufmerksamen Lesen ein, dass die Folgerungen von Einbrodt unrichtig waren, und das die ganze Abhandlung von ihm, wo er auch die alten, längst bekannten Eigenschaften von salpetersaurer Magnesia verwirft, aus einigen ungenauen Beobachtungen entstanden ist.

Um meine Vermuthung zu bestätigen, und hauptsächlich um die Existenz von Alkoholaten als Verbindungen von bestimmter und einfacher Zusammenstellung zu beweisen, habe ich eine Arbeit unternommen, durch welche ich ganz befriedigende Resultate erhalten habe. Ich fange von salpetersaurer Magnesia an. Die Haupteigenschaften dieses Salzes wurden zuerst von Bergmann studirt und in seinen *Opuscul.* beschrieben. Die Zusammenstellung desselben, obgleich sie von vielen: als Bergman, Kirwan, Richter etc., bestimmt wurde, blieb bis zum Jahre 1838 nicht genau bekannt. Zu dieser Zeit zeigte Graham**) dass die krystallinische salpetersaure Magnesia 6 At. Wasser enthalte, wovon fünf oder alle sechs bei einer gewissen Temperatur verjagt werden können.

Ganz neulich, wie erwähnt, hat Einbrodt denselben Gegenstand berührt und hat dabei die früheren Angaben über die Zerfliessbarkeit und die Krystallform des Salzes, ebenso wie die Angaben über die Existenz von einfach gewässertem und von wasserfreiem Salze zu Grunde gelegt.

Ich habe mich aber überzeugt, dass die alten Angaben ganz richtig und die neuesten ganz grundlos sind. Dasselbe will ich jetzt mit folgenden genauen Versuchen beweisen.

Salpetersaure Talkerde wurde durch Auflösen der *Magnesia alba* in Salpetersäure bereitet und die erhaltene Lösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Beim Er-

*) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 115.

**) Ann. der Pharm. XXIX, 18.

kalten verwandelte sich die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse; diese wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst, ein Theil davon in einer kleinen Quantität Wasser aufgelöst und über Schwefelsäure verdunstet. Nach einigen Tagen bildeten sich in der Flüssigkeit schöne, wasserhelle Krystalle. Dieselben waren so gut, regelmässig und deutlich ausgebildet, dass man ihre *Krystallform* auf der Stelle mit unbewaffnetem Auge unterscheiden konnte: sie bildeten *rhombische Prismen von ein und ein-axigem Krystallisationssystem.* Die meisten von den Krystallen waren *vertikale Prismen;* man konnte aber dazwischen auch *horizontale Prismen, Querflächen* (selten) und *Zwillinge von Längsflächen mit einspringendem Winkel* (sehr selten) finden.

Wenn man eine sehr flache Schale zum Verdunsten der Salzlösung über Schwefelsäure nimmt, so werden die meisten Krystalle zu horizontalen sehr langen Prismen.

Die bedeutende Grösse und Deutlichkeit der vertikalen Prismen erlaubte mir leicht, die Grösse ihrer Winkel zu messen: der stumpfe Winkel mass beinahe 122° 30′ und der spitze Winkel 57° 30′.

Ich habe auf verschiedene Weise regelmässige Krystalle zu erhalten versucht: aus einer concentrirten, warmen Lösung schossen beim Erkalten dieselben eben erwähnten Krystallformen an; eine ziemlich gesättigte kalte Lösung, der Sonnenhitze ausgestellt, gab nach ein Paar Stunden auch sehr deutliche rhombische Säulen. Und ich kann kaum begreifen, auf welche Weise Einbrodt die längst bekannte Krystallform von salpetersaurer Magnesia verworfen und demselben Salze die Krystallform von *sehr langen Parallelepipeden mit genau quadratischer Basis* zugeschrieben hat. Ich konnte auf keine Art die letztgenannten Krystallformen erhalten.

Wahrlich, wenn wir uns an die Arbeit von Einbrodt wenden, so finden wir dort kein Bestreben möglichst grosse und deutliche Krystalle zu erhalten. Derselbe hat seine Krystalle unter dem Mikroskope beobachtet; sie waren also sehr klein und gewiss undeutlich: denn Einbrodt sagt, dass die von ihm untersuchten Krystalle abgepresst (wahrscheinlich zwischen Filtrirpapier und folglich theilweise zerdrückt) wurden *und stellenweise noch feucht* waren.

Aber um eine Krystallform zu bestimmen, muss man immer, wenn es möglich ist, grosse und gut ausgebildete Krystalle darzustellen suchen, und nur in solchen Fällen zum Mikroskope seine Zuflucht nehmen, wenn man eine kleine Menge von Verbindung zu seiner Disposition hat, oder wenn ziemlich grosse Krystallformen nicht darstellbar sind, was alles zu unserem Salze nicht passt.

Die krystallinische salpetersaure Talkerde wird vollständig durch Auspressen zwischen Filtrirpapier getrocknet; wenn das Wetter klar ist, so kann man auch die Krystalle durch die Sonnenhitze ganz von mechanischem Wasser befreien.

Das krystallinische Salz ist *eine sehr zerfliessliche Verbindung*. Von jener Eigenschaft konnte ich mich auf verschiedene Weise und bei mannigfaltigen Umständen überzeugen.

Den 26sten April, bei klarem Wetter, nahm ich eine ziemlich grosse Quantität von durch Auspressen zwischen Filtrirpapier gewonnenem und durch die Sonnenhitze getrocknetem Salze und stellte dasselbe im Schatten in einer Porcellanschale auf. Das Salz wurde nach einigen Stunden feucht; man konnte auch hin und wieder am Rande der Schale wasserhelle Tropfen bemerken. Ich habe einige Krystalle von der Schale weggenommen und auf ein Fensterglas gelegt: sie verwandelten sich bald in eine Flüssigkeit. Zum Abend desselben Tages wurde der Himmel mit Wolken bedeckt und es hatte geregnet. Am anderen Tage, bei klarem und trockenem Wetter, zerfloss aber das krystallisirte Salz auch recht bald. Wenn man zerflossene Krystalle der Sonnenhitze in einer Schale ausstellt, so werden dieselben nach ein Paar Stunden wieder fest.

Während meiner Arbeit habe ich hundert Mal und oft ganz regelmässige, grosse Krystalle genommen, um mich von der Zerfliessbarkeit des Salzes zu überzeugen; der Erfolg blieb immer derselbe: dass die salpetersaure Magnesia sehr zerfliesslich ist. Und es versteht sich von selbst, dass das Zerfliessen dieses Salzes, ebenso wie das Zerfliessen jeder anderen zerfliesslichen Verbindung bei feuchtem Wetter schneller als bei trocknem von Statten ging.

Was die Löslichkeit des krystallinischen Salzes im Wasser betrifft, so habe ich frühere Angaben darüber ganz richtig gefunden; ich konnte aber nicht die Meinung von Graham von der Schwerlöslickeit und die von Ure von der Unlöslichkeit des Salzes in Alkohol bestätigen: das krystallisirte und zwischen Filtrirpapier abgepresste Salz löste sich in ziemlich grosser Quantität, besonders beim Erwärmen, in Alkohol von 0,795 spec. Gew. bei 20° C. auf.

Die Zusammensetzung von salpetersaurer Magnesia, als $MgO, NO_5 + 6HO$, wurde von mir bestätigt.

4,16 Grm. krystallisirten, zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes wurde in einem bedeckten Platintiegel zuerst sehr langsam und schwach, zuletzt aber stark bis zum Rothglühen, erhitzt. Es blieb 0,666 Grm. oder 16,00 p. C. Magnesia zurück.

2,945 krystallinisches Salz geben 1,24 Grm. schwefelsaure Magnesia, was 15,95 p. C. Magnesia entspricht.

Um die Menge von Salpetersäure zu bestimmen, wurden 3,8 Grm. des Salzes mit Schwefelsäure in einem gläsernen Retörtchen bis zum Trocknen destillirt, das erhaltene Destillat mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, filtrirt und die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt. Die geglühte schwefelsaure Baryterde machte 3,396 Grm. aus, was 41,49 p. C. Salpetersäure entspricht.

Die eben gefundenen Zahlen sind genau genug, um die längst bekannte, aber nicht streng bewiesene*) Formel von krystallinischer salpetersaurer Talkerde zu bestätigen:

	Gefunden.		Berechnet.
Magnesia	16,00	15,95	16,06
Salpetersäure	41,49		14,97
Wasser	42,54		41 97.

Bei 100° C. schmilzt das krystallinische Salz und fängt an sein Krystallwasser zu verlieren. Um das Verhalten der krystallisirten salpetersauren Magnesia gegen hohe Temperatur gründlich zu studiren, habe ich einige sehr langsame, aber ganz entscheidende Versuche ausgeführt:

*) Graham bestimmte nur den Magnesiagehalt: um die Formel der festzustellen, musste er auch den Gehalt der Säure oder den des Wassers direkt bestimmen.

3,703 Grm. krystallisirten, zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes wurden in einem Platintiegel im Luftbade bei 110 bis 115° C. erhitzt; nach 6 Stunden machte der Verlust 0,773 Grm. oder 20,87 p. C. aus, was 3 Atom Wasser entspricht; das vierte Atom ging erst nach 9½stündiger weiteren Erhitzung bei 115—120° fort, das heisst, das Salz verlor in 9½ Stunden noch 0,264 Grm. oder ein Atom ungefähr Wasser; um nun das fünfte Atom auszutreiben, musste ich das zurückgebliebene Salz 59 Stunden bei 120—155° C. erhitzen. Ich brauchte also im Ganzen 74½ Stunden, um fünf Atome Wasser aus der krystallisirten salpetersauren Magnesia bei 110—115° zu verjagen, oder mit anderen Worten, um das *einfach gewässerte Salz* zu erhalten. Wenn man das Erhitzen bei derselben Temperatur fortsetzt, so verliert das zurückgebliebene Salz nichts mehr; selbst bei 210° 5 Stunden erhitzt verlor dasselbe bloss 0,22 p. C. Die ausgetriebenen fünf Atome Wasser können unmöglich mit gleicher Kraft im Salze verbunden sein: dies folgt von selbst aus der Verschiedenheit der Zeit, welche zur Entfernung der drei ersten, des vierten und des fünften Atoms Wasser gebraucht wurde. Dasselbe kann man noch viel deutlicher aus folgender Tabelle ersehen.

Nach wie viel Stunden.	Bei welcher Temperatur.	Verlust für 3,703 Grm.	und für 100.
4½	110—115° C.	0,672 Grm.	18,14
1½	110—115° „	0,773 „	20,87
2	115—120° „	0,940 „	25,76
4	115—120° „	0,994 „	26,84
3½	120° „	1,037 „	28,00
2	115—120° „	1,073 „	28,97
7	120—125° „	1,115 „	30,11
8	120—125° „	1,143 „	30,89
8	120—125° „	1,150 „	31,05
8	140—150° „	1,196 „	32,30
8	140—150° „	1,238 „	33,43
8	140—150° „	1,263 „	34,10
4	145—150° „	1,286 „	34,72
6	150—155° „	1,300 „	35,10
5	210° „	1,308 „	35,10.

Der vorletzte Verlust macht 35,10 p. C. oder 5 Atome Wasser ziemlich genau aus (5 Atom Wasser = 34,96 p. C.)

Wenn man krystallinische salpetersaure Talkerde bei einer bedeutend höheren Temperatur, als die vorhergehende, erhitzt, so gehen fünf Atome Wasser in einer viel kürzeren Zeit fort; dies ist leicht aus folgenden Versuchen zu ersehen:

Nach wie viel Stunden.	Bei welcher Temperatur.	Verlust für 3,924 Grm.	und für 100.
3½	140° C.	0,545 Grm.	13,88
1½	200° „	0,951 „	24,23
3½	235° „	1.330 „	33.89
1½	235—245°	1,380 „	35,16.

Der letzte Verlust entspricht 5 Aq.

Wenn man das zurückbleibende Salz länger erhitzt, so fängt mit dem sechsten Atome Wasser ein wenig Salpetersäure zu entweichen an, welche sich in salpetrige Säure und Sauerstoff zersetzt. Die Resultate des fortgesetzten Erhitzens:

Nach	2	St.	bei	235—245°	C. Verl.	1,422 Grm.	36,23	p. C.
„	6	„	„	235—245°	„ „	1,473 „	37,53	„
„	2	„	„	245—250°	„ „	1,500 „	38,22	„
„	3	„	„	250—255°	„ „	1,705 „	43,45	„

Der zuletzt erhaltene Verlust macht 1,48 p. C. mehr aus, als welcher 6 Atomen Wasser entsprechen sollte. Dieser Ueberschuss mag von der entwichenen Säure abhängen.

Aus den vorhergehenden Versuchen folgt: dass die *einfach gewässerte salpetersaure Magnesia dargestellt werden kann*, was übrigens schon längst von Graham bewiesen worden ist*). Derselbe fand nämlich, dass 19,4 Grm. krystallisirten Salzes durch Erhitzen im Sandbade 6,60 Grm. verloren haben, was 35,10 p. C. oder 5 Atome Wasser ausmacht.

Einbrodt verwirft die einfach gewässerte salpetersaure Magnesia, obgleich ihm die eben genannte Arbeit Graham's bekannt war. Er will in der Uebersetzung von Graham's Abhandlung (Annal. der Chem. und Pharm. XXIX, 18) einen Druckfehler in der Wasserangabe finden. Eine solche Meinung aber ist ganz unrichtig. Der Versuch, welchen Einbrodt in seiner Abhandlung anführt, um die Ungenauigkeit der Wasserbestimmung von Graham zu zeigen, passt gar nicht dazu: denn dieser Versuch wurde von demselben zur Bestimmung der Magnesia und nicht zur Bestimmung des Wassers ausgeführt. Die Zahlen 6,17 und 6, welche sich in der Abhandlung von Graham p. 18 finden, sollen gewiss alle beide die Atomenzahl von Wasser ausdrücken: und wirklich, die erstere davon 6,17, wie ich mich durch die Rechnung überzeugte,

*) Annal. der Chem. und Pharm. XXIX, 17—18.

entspricht genau, in Atomenzahlen berechnet, der gefundenen Quantität Magnesia, und drückt folglich annäherungsweise die Atomenzahl vom Krystallwasser in salpetersaurer Talkerde aus. Wenn man sich die Mühe giebt, die Abhandlung Graham's ein wenig weiter zu lesen, so findet man dort auf derselben Seite, bloss einige Zeilen niedriger, den Versuch, den ich schon oben angeführt habe und der die Existenz von einfach gewässertem Salze am genauesten beweist.

Einen anderen Beweis gegen die Existenz von einfach gewässerter salpetersaurer Magnesia führt Einbrodt aus seiner eigenen Arbeit an: er fand nämlich, „dass 11,1624 Grm. krystallinischen Salzes beim Erhitzen in einem Retörtchen, bis rothe Dämpfe sichtbar wurden, bloss 3,81 Grm. verloren haben, indem die von ihm genommene Quantität Salzes 3,904 Grm. verlieren müsste, wenn das entwichene Wasser 5 Atomen entsprechen sollte." Ich muss aber dabei folgende Bemerkung machen: wenn man die Quantität von Wasser direkt und genau bestimmen will, so nimmt man nie dazu ein Retörtchen; dasselbe thut man besonders in dem Falle nicht, wenn das Retörtchen nicht stark genug erhitzt werden darf, um nicht alles Flüchtige daraus zu verjagen, und wenn man dabei noch eine Vorlage, wie Einbrodt es that, braucht. Denn es bleiben immer im Retörtchen selbst, eben so wie auch im Halse desselben, Wasserdämpfe und kleine Wassertröpfchen, welche sich an den Wänden des Retörtchens sammeln, zum Theil zurückfliessen und das Gewicht der zurückgebliebenen Substanz vermehren. Aus diesen Gründen bekam Einbrodt einen Verlust, der weniger als 5 Atome Wasser ausmachte.

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene einfach gewässerte Salz stellt eine geschmolzene, durchsichtige, nach seinem Erkalten glasartige Masse dar, welche sich in Wasser und in Alkohol leicht und vollkommen auflöst. Wenn man das einfach gewässerte Salz in einem Platintiegel durch die Hitze einer Spirituslampe zu erhalten sucht, so trifft man schwer den Punkt, wo das krystallinische Salz bloss seine 5 Atome verliert: es geht immer damit ein wenig Salpetersäure fort, was freilich nur von der Ungleichheit der Erwärmung in allen Punkten des Tiegels abhängig ist und was die falsche

Meinung, dass etwas Salpetersäure früher fortgeht, als 5 Atome Wasser verjagt werden, erklärt.

Gehen wir jetzt zur *wasserfreien salpetersauren Magnesia* über.

Die Existenz von diesem Salze wurde von Graham angenommen; derselbe sagt nämlich in seiner Abhandlung „über Bildung von Alkoholaten" (Schweiger's Ann. LV. 195) Folgendes: „es hat Schwierigkeiten, die salpetersaure Magnesia vollkommen zu entwässern, ohne zugleich eine gewisse Menge Säure auszutreiben und das Salz theilweise zu zersetzen." .... „Indess ist eine theilweise Zersetzung dieses Salzes von keinem erheblichen Einfluss auf den Erfolg des Versuches, da der Alkohol nur den unzersetzten Theil des Salzes auflöst." Graham hat aber keinen Beweis geliefert, dass das nach dem Erhitzen des sechsfach gewässerten Salzes Zurückgebliebene wirklich aus wasserfreiem Salze und Magnesia bestehe.

Einbrodt verwirft wasserfreie salpetersaure Magnesia, ohne einen einzigen Versuch darüber anzustellen: derselbe sagt (indem er sich wahrscheinlich auf die theilweise Zersetzung des Salzes bei einer hohen Temperatur gründet), dass das wasserfreie Salz nicht erhalten werden könne" (Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 116). Es ist freilich wahr, wie ich es auch oben gezeigt habe, dass schon bei 235—245° C. ein wenig Salpetersäure sich zu zersetzen anfängt. Dies beweist aber noch nicht, dass das sechste Atom Wasser nicht früher verjagt werden könne, ehe der ganze Gehalt an Salpetersäure zersetzt ist. Wir könnten also mit Graham annehmen, dass die beim Erhitzen des sechsfach gewässerten Salzes zurückgebliebene Substanz eine Mischung von wasserfreiem Salze und Magnesia sei. Eine blosse Annahme aber, wenn sie auch ganz richtig zu sein scheint, darf nie ohne direkten Beweis in der Wissenschaft bleiben: aus diesem Grunde habe ich einige Versuche angestellt, um die Existenz von wasserfreiem Salze ganz entscheidend zu bestätigen, oder um dieselbe als unrichtig zu verwerfen.

Das sechsfach gewässerte Salz wurde in einer Porcellanschale zuerst schwach erwärmt; mit dem fortgehenden Verjagen des Wassers muss man aber die Flamme der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stärker und stärker machen, so dass die

Temperatur zuletzt sehr hoch sein muss*). Um einen grossen Verlust der Säure zu vermeiden, muss die Flüssigkeit am Ende der Operation beständig mit einem Glasstabe umgerührt werden; dabei verwandelt sich die flüssige Masse nach und nach in eine feste, weisse Substanz, welche nur bei einer viel stärkeren Erhitzung schmilzt, wobei sie auch viel Säure frei zu machen anfängt. Das Festwerden der ganzen Masse ist das sicherste Zeichen, dass alles Wasser fortgejagt ist. Man lässt hernach die Schale ein wenig kalt werden und legt das zurückgebliebene noch ziemlich warme Salz in eine Glasflasche mit einem gut geschliffenen Pfropfen ein.

Ich unterwarf die auf die eben beschriebene Weise erhaltene Verbindung einer Analyse: 3,598 Grm. davon liessen, in einem Platintiegel geglüht, 1,03 Gr. oder 28,90 p. C. Magnesia zurück, was 1,23 p. C. mehr ausmacht, als der Formel MgO, NO_5 entsprechen sollte.

5,09 Grm. desselben Salzes wurden in Wasser aufgelöst: alles löste sich dabei nicht auf; das Unlösliche wog, nach dem Trocknen im Sandbade, 0,25 Grm. oder 4,91 p. C. Zuerst glaubte ich, dass diese unlösliche Substanz Talkerde wäre: ich bemerkte aber, dass dieselbe beim Glühen salpetrige Säure abgab.

Die letztgenannte Bemerkung führte mich zu der Idee, dass vielleicht eine *basische salpetersaure Magnesia* existiren könnte. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine genügende Quantität von der eben erwähnten unlöslichen Verbindung dargestellt: dieselbe war weiss, pulverförmig, unlöslich in Wasser, in Alkohol und in Alkalien, löslich in Säuren; beim starken Erhitzen gab sie salpetrige Säure und Sauerstoff aber kein Wasser. 0,602 Grm. davon, im Sandbade zuerst getrocknet, liessen nach dem Glühen 0,322 Grm. oder 53,48 p. C. Magnesia zurück; folglich machte die fortgejagte Salpetersäure 46,52 p. C. aus. Diese Zahlen entsprechen sehr genau der Formel: $3MgO + NO_5$.

*) Ich konnte die Temperatur nicht genau bestimmen; man findet aber leicht durch Uebung den Punkt, wobei man die Flamme nicht mehr vergrössern darf. Freilich wissen wir schon, dass das sechste Atom Wasser bei 210 C. zu entweichen anfängt: im jetzigen Falle aber muss man eine viel höhere Temperatur haben, um die Entwässerung des Salzes zu beschleunigen.

	Gefunden.	Berechnet.
Magnesia	53,48	53,45
Salpetersäure	46,52	46,55

Damit wurde die oben beschriebene Vermuthung von der Existenz einer basischen salpetersauren Magnesia gerechtfertigt.

Aus den vorhergehenden Facten kann man jetzt die Frage über die Existenz des wasserfreien Salzes ganz leicht entscheiden: wir haben gesehen, dass die durch ziemlich starkes Erhitzen sechsfach gewässerten Salzes erhaltene Mischung 4,91 p. C. dreibasischer salpetersaurer Magnesia enthält; die übrigen 95,09 p. C. können nur aus wasserfreiem Salze bestehen: denn 4,91 basischen Salzes enthalten 2,60 Magnesia und 95,09 wasserfreien Salzes sollen der Rechnung nach 26,31 Magnesia geben; im Ganzen soll also die Mischung von beiden Salzen 28,91 p. C. Magnesia enthalten, was genau der oben gefundenen Quantität Magnesia entspricht. Folglich ist die Existenz von wasserfreier salpetersaurer Talkerde am deutlichsten bewiesen, obgleich dieselbe in freiem Zustande, ohne Beimischung von drei-basischem Salze, nicht darstellbar ist.

Das wasserfreie Salz löst sich in Wasser leicht auf, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich vollkommen und mit bedeutender Wärmeentwickelung in Alkohol auf. Nach dem Auflösen des wasserfreien Salzes in Wasser und nach dem Abdampfen bekommt man ein krystallinisches Salz, welches Krystallform, Zusammensetzung*) und überhaupt alle Eigenschaften von gewöhnlichem sechsfach gewässertem Salze besitzt.

Wenn man krystallisirte salpetersaure Talkerde über concentrirter Schwefelsäure sehr lange Zeit stehen lässt, so bekommt man zuletzt *zweifach gewässertes Salz,* wovon ich mich durch folgende Versuche überzeugt habe: 4,87 Grm. krystallisirtes Salz wurden in einer Porcellanschale über Schwefelsäure stehen gelassen; nach ein Paar Tagen wurde das Salz undurchsichtig, fing an in Pulver sich zu verwandeln; nach 11 Tagen machte der Verlust 13,55 p. C. nach 18 Tagen 19,57 p. C. nach 21 Tagen 23,03 p. C., nach 29 Tagen 27,82 p. C., nach 33 Tagen 28,25 p. C. nach 37 Tagen wieder 28,25 p. C. und nach 40 Tagen noch ein Mal 28,25 p. C. aus; also hat das

*) 2,317 Grm. krystallisirtes Salz liessen nach dem Glühen 0,37 oder 15,96 p. C. Magnesia zurück.

Salz in letzteren 7 Tagen nichts verloren, gewiss aus dem Grunde, weil dasselbe kein Wasser mehr über Schwefelsäure verlieren konnte.

Der ganze Verlust von 28,25 p. C. entspricht ziemlich genau 4 Atomen Wasser, nach der Formel sollte das Salz 27,97 Wasser verlieren, aber der kleine Ueberschuss von 0,28 p. C. mag nur von dem mechanisch beigemischten Wasser abhängig gewesen sein und das zurückgebliebene Salz muss durch die Formel $MgO, NO_5 + 2HO$ ausgedrückt werden.

Das zweifach gewässerte Salz stellt eine weisse, grob-pulverartige Substanz dar, zieht schnell Wasser aus der Luft an, löst sich in Wasser und in Alkohol vollkommen auf und macht dabei ziemlich viel Wärme frei; beim Erhitzen schmilzt sie zu wasserheller Flüssigkeit.

Bei meiner Untersuchung der salpetersauren Magnesia habe ich auch *das sogenannte salpetersaure Bittererde-Ammoniak* untersucht und ich habe dabei einige Resultate erhalten, die mir Werth genug zu haben scheinen, um dieselben dem gelehrten Publicum vorzulegen.

Fourcroy beschrieb noch im Jahre 1790*) unter dem Namen: *„Nitrate ammoniaco-magnésien“* eine Verbindung, die er durch Zersetzung der einen Hälfte der salpetersauren Magnesia durch Ammoniak, oder des salpetersauren Ammoniaks durch Magnesia, oder noch durch das Zusammenmischen der Lösungen der beiden letztgenannten Salze erhalten hatte.

Graham konnte aber nicht durch die letztere Methode die Doppelsalze von salpetersaurer Magnesia mit andern salpetersauren Basen darstellen**): aus der Lösung schoss jedes der zusammengemischten Salze für sich an. Dadurch blieb also die Existenz von salpetersaurem Bittererde-Ammoniak zweifelhaft.

Um diese interessante Frage zu entscheiden, schien mir die von Graham gewählte Methode unbrauchbar zu sein: denn wir wissen nicht *a priori*, wie viel man salpetersaure Magnesia und salpetersaures Ammoniak zusammenmischen muss, um gerade ein Doppelsalz zu erhalten, und es kann möglich sein,

*) Ann. de Chim. IV, 215.

**) Ann. der Pharm. XXIX. 18.

wenn auch ein Doppelsalz existirte, das wir, wenn wir zu viel von dem einen oder dem andern Salze nehmen, eine Mischung von Krystallen aus dem Doppelsalze und aus dem einen der einfachen Salze erhielten. Es schien mir viel zweckmässiger, zur Darstellung des Doppelsalzes die Eigenschaft der salpetersauren Magnesia zu benutzen, der zu Folge die Magnesia durch einen Ueberschuss von Ammoniak nur theilweise niedergefällt wird.

Ich habe eine Auflösung salpetersaurer Talkerde durch einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gefällt, die dabei erhaltene Flüssigkeit filtrirt und im Wasserbade concentrirt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit reagirte neutral und gab nach dem Erkalten grosse, rhombische, nicht ganz ausgebildete Prismen. Dieselben wurden zwischen Filtrirpapier ausgepresst und der Analyse unterworfen. 2,227 Grm. davon liessen nach dem Glühen 0,341 Grm. oder 15,31 p. C. Magnesia zurück.

Obgleich dieselbe Menge Magnesia ziemlich gleich dem Magnesiagehalte in krystallisirter salpetersaurer Talkerde ist, so habe ich doch zuerst die eben erhaltene Verbindung für ein Doppelsalz angenommen: denn eine kleine Menge davon, mit kaustischem Kali erwärmt, gab Dämpfe, welche das geröthtete Lakmuspapier blau färbten. Ich bekam aber durch eine quantitative Ammoniakbestimmung so wenig von diesem Alkali, dass ich gleich meiner Meinung entsagen musste*); ich erhielt nämlich dabei nur 5,06 p. C. Chlorplatin-Salmiak oder 0,58 p. C. Ammoniumoxyd. Ein so kleiner Ammoniakgehalt konnte nur, ohne Zweifel, von einer mechanischen Beimischung des salpetersauren Ammoniaks abhängen.

Die von den oben untersuchten Krystallen zurückgebliebene Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure verdunstet: sie gab am andern Tage sehr feine, lange und biegsame Nadeln, unter denen man auch rhombische Prismen unterscheiden konnte. Die erstern Krystalle wurden sorgfältig ausgewählt und durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrocknet. Dieselben besassen alle Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks und liessen nach

*) Um den Ammoniakgehalt zu bestimmen, erhitzte ich das oben erhaltene Salz mit einer Mischung von Kali und Kalihydrat in einer Glasröhre und sammelte das Ammoniak gasdurch Salzsuräe.

dem Erwärmen und nach dem Glühen 1,02 p. C. Magnesia zurück, was gewiss nur von der beigemischten salpetersauren Talkerde abhängig sein konnte.

Aus den vorhergehenden Versuchen scheint zu folgen, dass ein Dopppelsalz von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Ammoniak nicht existirte. Und es ist mehr als wahrscheinlich dass Fourcroy ein Gemenge von beiden letztgenannten Salzen für ein Doppelsalz genommen hat: wenigstens hat derselbe keine genaue Analyse davon geliefert; er konnte selbst in diesem Falle, dem damaligen Zustande der chemischen Analyse gemäss, ein blosses Gemenge von einer chemischen Verbindung schwierig unterscheiden.

Ich gehe jetzt zu den *Alkoholaten* über.

Wie erwähnt, Th. Graham hat eine schöne Entdeckung gemacht, dass einige wasserfreie Salze sich in Alkohol lösen und dass aus diesen Lösungen krystallinische Verbindungen von wasserfreiem Salze mit Alkohol erhalten werden können. Als Hauptbedingung des guten Erfolgs ist dabei, nach Graham, die vorausgehende Darstellung ganz wasserfreien Salzes und möglichst wasserfreien Alkohols nothwendig. In den Beispielen, welche ich ausgewählt habe, war es möglich, obgleich mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, die beiden Bedingungen zu befriedigen, ich habe nämlich dazu salpetersaure Magnesia und Chlorcalcium genommen. Ich habe mich bloss auf diese zwei Salze beschränkt: denn meine anderen Beschäftigungen erlaubten mir nicht, diesen interessannten Gegenstand zur jetzigen Zeit vollkommen zu erschöpfen. Ich wollte nur bei meiner Untersuchung die Existenz von Alkoholaten, als chemische, nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzte Verbindungen ausser allem Zweifel setzen. Dieses Ziel wurde durch folgende Versuche erreicht.

Die nach der oben beschriebenen Methode dargestellte wasserfreie salpetersaure Magnesia wurden in Alkohol von 0,795*)

*) Es ist schwierig, beinahe unmöglich, einen ganz wasserfreien Alkohol darzustellen. Dasselbe sagt auch Graham in seiner Abhandlung „über die Alkoholate“: er hat nämlich verschiedene Methoden dazu gebraucht, und bekam immer einen Alkohol, der etwas Wasser enthielt. Ich habe den *Spiritus rectificatus* zuerst durch wasserfreies

spec. Gew. bei 20° aufgelöst. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei nach und nach so stark, dass man kaum den Kolben, wo man das Salz auflöst, mit der Hand halten kann. Die erhaltene Lösung wurde gekocht und kochendheiss schnell und ohne Luftzutritt filtrirt. Ich bekam dabei eine wasserhelle Feuchtigkeit, die in einem Kolben gut verkorkt stehen gelassen wurde. Beim Erkalten bilden sich darin einige sehr kleine Krystalle; um die Bildung derselben zu beschleunigen, stellte ich den Kolben in Eis, und bald darauf fing die Flüssigkeit an fest zu werden, so dass ich nach einer Stunde eine krystallinische Masse aus dem Kolben herausnehmen konnte. Es war unmöglich, dabei die Krystallform von kleinen, zusammengruppirten Krystallen zu unterscheiden.

Die krystallinische Verbindung wurde zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich ausgepresst (bis die Verbindung nicht mehr das Papier befeuchtete). Dieselbe stellte dann eine weisse, ziemlich weiche Masse dar, zeigte aber wenig Zusammenhang; beim Befühlen hatte sie viel Aehnlichkeit mit Margarin; beim Erwärmen schmolz sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit und gab Dämpfe, welche sich entzünden liessen und fortbrannten bis die Verbindung ganz trocken wurde.

2,262 Grm. von der oben dargestellten und Alkohol enthaltenden Verbindung liessen nach dem Glühen 0,218 Grm. oder 9,63 p. C. Magnesia zurück. Eine andere Bestimmung gab 9,55 p. C. Magnesia.

0,525 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt: ich erhielt dabei 0,646 Grm. Kohlensäure und 0,41 Grm. Wasser, was 33,60 p. C. Kohlenstoff und 8,67 p. C. Wasserstoff entspricht.

0,458 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,36 Wasser, oder 33,64 p. C. Kohlenstoff u. 8,73 p. C. Wasserstoff.

Aus den vorhergehenden Zahlen kann man folgende Formel für die eben erhaltene Verbindung berechnen.

---

kohlensaures Kali entwässert und dann zwei Mal mit wasserfreiem Chlorcalcium im Wasserbade destillirt: und doch erhielt ich zuletzt den Alkohol, der von 0,795 sp. Gewicht bei 20° C., also nicht ganz absolut war. Graham brauchte Alkohol, dessen sp. Gew. 0,796 bei 60° Far. gleich war. In Einbrodt's Abhandlung ist wahrscheinlich durch einen Druckfehler, gesagt, dass Graham Alkohol von 0,976 anwandte (S. 116).

$$MgO, NO_5 + 3C_4H_6O_2.$$

	Gefunden.		Berechnet.
Magnesia	9,63	9,55	9,71
Salpetersäure*)	25,16	24,95	25,39
Kohlenstoff	33,60	33,64	33,85
Wasserstoff	8,67	8,73	8,64
Sauerstoff	22,94	23,13	22,57.

Also besteht das Alkoholat der salpetersauren Magnesia aus 1 Atom salpetersaurer Magnesia und 1 Atom Alkohol.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Graham ganz dieselbe Verbindung dargestellt hatte; er hatte aber keine genaue Analyse davon gemacht und aus dem Grunde die Zusammensetzung des Alkoholats zweifelhaft gelassen. Er bestimmte nämlich bloss den Gehalt an salpetersaurer Magnesia, indem er glaubte, dass das Alkoholat der salpetersauren Magnesia bei schwachem Erhitzen nur seinen Alkohol verliere. Dies kann aber unmöglich richtig sein: ich habe sehr vorsichtig und bei einem sehr schwachen Feuer die oben beschriebene Verbindung erwärmt, und habe immer mit Alkohol das Fortgehen von wenig Säure wahrgenommen. Auch eine gewogene Quantität Alkoholat, bei 115° erhitzt, liess nur 26,06 p. C. (Graham hat 26,8 p. C. erhalten) zurück, indem dasselbe ungefähr 35 p. C. zurücklassen sollte, wenn keine Säure dabei fortginge. Aus diesem Grunde konnte die von Graham ausgeführte Formel für das Alkoholat der salpetersauren Magnesia nicht richtig gewesen sein.

Was die oben erwähnte Abhandlung von Einbrodt und seine Meinung von Alkoholaten betrifft, so gehen dieselben, nach dem was ich eben auseinandergesetzt habe, von selbst zu Grunde. Und es ist wirklich schwer zu begreifen, wie man die Möglichkeit von Alkoholaten verwerfen kann, ohne ein einziges von ihnen darzustellen zu suchen. Freilich hat Einbrodt das Alkoholat der salpetersauren Magnesia zu erhalten gesucht, aber er ist dabei nicht der Vorschrift von Graham gefolgt, nach welcher man ein wasserfreies Salz nehmen sollte. Wenn man ein sechsfach gewässertes Salz nimmt, wie es Einbrodt that, so ist es kein Wunder, wenn man dabei kein Alkoholat erhält: man müsste zuerst ein wasserfreies Salz dar-

---

*) Da die Bittererde sich nur als salpetersaure Bittererde in der Verbindung mit Alkohol befinden kann, so hielt ich es für überflüssig, die Menge von Salpetersäure direkt zu bestimmen.

zustellen suchen und dann erst könnte man die Existenz des Alkoholats der salpetersauren Talkerde bestätigen oder widerlegen.

Zur Darstellung des Alkoholats der salpetersauren Magnesia muss ich noch folgende Bemerkungen zusetzen. Wenn man die Lösung von wasserfreier salpetersaurer Magnesia in Alkohol bei freiem Zutritt der Luft verdunsten lässt, so bekommt man nie ein Alkoholat von der oben angegebenen Zusammensetzung. Die Verbindung zieht dann immer aus der Luft eine gewisse Quantität Wasser an und verliert einen Theil von ihrem Alkohol. Und wenn man eine Lösung von wasserfreier salpetersaurer Magnesia in Alkohol, oder das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Alkoholat lange Zeit beim Zutritt der Luft stehen lässt, so bekommt man zuletzt eine krystallinische Masse, welche gar keinen Alkohol enthält. Das Alkoholat verliert dabei seinen Alkohol und verwandelt sich nach und nach durch die Feuchtigkeit der Luft in ein gewöhnliches sechsfach gewässertes Salz: wovon ich mich durch vielfach wiederholte Versuche und Analysen überzeugt habe. Das feste Alkoholat wird beim Zutritt der Luft zuerst feucht und flüssig, dann verwandelt es sich nach und nach in eine krystallinische Masse von sechsfach gewässerter salpetersaurer Magnesia, die zuletzt zerfliesst.

Aus diesen Gründen erhält man schwierig das feste Alkoholat der oben gegebenen Zusammensetzung, wenn der Wassergehalt des Alkohols mehr als 1 p. C. ausmacht. Ich habe einen Theil der Auflösung der wasserfreien salpetersauren Magnesia in Alkohol von 0,795 durch die Hitze einer Spirituslampe bis zur Syrupsconsistenz langsam verdunstet. Nach dem Erkalten in einem verschlossenen Raume bildeten sich darin keine Krystalle; wenn man aber die dickflüssige Masse der Luft aussetzte, so bekam man bald darauf die Krystalle von sechsfach gewässerter salpetersaurer Magnesia. Diese dickflüssige Verbindung liess nach dem Glühen 12,5 p. C. Magnesia zurück. Ebenso bildeten sich keine Krystalle mehr in der Flüssigkeit, welche nach der Darstellung des festen Alkoholats zurückblieb. Ich habe diese Lösung über Schwefelsäure stehen gelassen: nach 10 Tagen wurde dieselbe zähflüssig und gab auf ihrer Oberfläche nur einige blättrige Krystalle

deren Krystallform ich nicht unterscheiden konnte; die Menge von Krystallen vermehrte sich aber nicht, und nach 3 Tagen blieb immer die ganze Masse flüssig und durchsichtig. Der Magnesiagehalt dieser Verbindung machte 12,76 p. C. aus. Die Beständigkeit des Magnesiagehalts in den zwei letzterhaltenen Verbindungen lässt vielleicht die Existenz von einem Alkoholate voraussetzen, das aus salpetersaurer Magnesia, Alkohol und Wasser bestehen konnte; da ich aber keine Elementaranalyse davon gemacht habe, so kann ich zu jetziger Zeit nichts Bestimmteres von diesem Gegenstande sagen.

Die Darstellung *des Chlorcalcium-Alkoholats* ist mit mehr Schwierigkeiten verknüft als die des Alkoholats der salpetersauren Magnesia. Und wenn der dazu dienende Alkohol nur kaum 1 p. C. Wasser enthält, so offenbart sich die Gegenwart desselben schon störend auf die Bildung des Alkoholats und man bekommt nicht so leicht eine feste Verbindung von Alkohol mit Chlorcalcium.

Wasserfreies Chlorcalcium löst sich in Alkohol von 0,795 spec. Gew. bei 20° C. (der ungefähr 1 p. C. Wasser enthält) und macht dabei eine bedeutende Menge Wärme frei. Wenn man einen Ueberschuss von Chlorcalcium nimmt, so bekommt man beim Erwärmen eine gesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten keine Krystalle giebt. Erst nach dem Abdampfen dieser Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz bekam ich bei ihrem Erkalten eine feste Verbindung, die, zwischen Filtrirpapier abgepresst, eine weisse, ziemlich weiche Masse darstellte; der Luft ausgesetzt, zerfloss dieselbe sehr bald; beim Erwärmen gab sie Dämpfe, welche sich entzünden liessen; nach dem Glühen liess diese Verbindung 60,57 p. C. Chlorcalcium zurück.

In der Hoffnung eine krystallisirte Verbindung von Alkohol mit Chlorcalcium zu erhalten, habe ich eine Lösung desselben in Alkohol von 0,705 bei 20° C. bereitet und über wasserfreiem Chlorcalcium unter der Glocke einer Luftpumpe im leerem Raume stehen gelassen; nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit dick- und zähflüssig, blieb aber ganz durchsichtig. Einen Theil davon habe ich abgegossen und den andern unter der Glocke zurückgelassen: der erstere wurde sogleich in einer verkorkten Flasche mit Eis umgeben. Bald

darauf verwandelte sich die flüssige Verbindung zu einer krystallinischen, talgartigen Masse, welche aus der Flasche auf Filtrirpapier gelegt und so gut wie möglich abgepresst wurde. Diese Substanz besass alle Eigenschaften von der eben dargestellten Verbindung und liess nach dem Glühen 60,43 p. C. Chlorcalcium zurück.

Der unter der Glocke zurückgebliebene Theil wurde nach 12 Tagen ganz trocken und fest; zerfloss schnell an der Luft, gab beim Erhitzen Dämpfe, welche sich entzündeten, und liess nach dem Glühen 60,54 p. C. Chlorcalcium zurück.

Die Beständigkeit des Chlorcalciumgehalts in den drei obenerhaltenen Verbindungen veranlasste mich, eine Elementaranalyse von einer derselben auszuführen. Ich wählte dazu die Verbindung, welche durch das Erkalten der unter der Glocke zuerst concentrirten Lösung erhalten wurde.

0,809 Grm. davon, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,405 Grm. Wasser, was 17,62 p. C. Kohlenstoff und 5,56 p. C. Wasserstoff entspricht.

Wenn man das eben untersuchte Chlorcalcium-Alkoholat durch eine chemische Formel ausdrücken darf, so passt dazu am besten die folgende:

$$3CaCl + 2C_4H_6O_2 + 2aq.$$

	Gefunden.			Berechnet.
Chlorcalcium	60,57	60,43	60,54	60,19
Kohlenstoff		17,62		17,58
Wasserstoff		5,56		5,06
Sauerstoff		16,39		17,17

Da der zur Darstellung des Chlorcalcium-Alkoholats angewandte Alkohol nicht ganz wasserfrei war, so konnte man vielleicht die eben erhaltene Verbindung als eine Mischung oder selbst als eine wahre chemische Verbindung von 2 $(CaCl + C_4H_6O_2)$ mit $CaCl + 2aq$ betrachten. Eine solche Annahme wird theilweise durch die Existenz der Verbindung $CaCl + 2aq.$, welche von Graham und von Mitscherlich dargestellt wurde, bestätigt. Ich musste aber auch, um consequent zu sein, die Existenz von $CaCl + C_4H_6O_2$ beweisen oder dieselbe als unrichtig verwerfen. Dieses Ziel habe ich durch folgende Versuche zu erreichen gesucht:

Der oben gebrauchte Alkohol von 0,795 wurde noch ein Mal über Chlorcalcium destillirt. Ich bekam dadurch den Al-

kohol, dessen spec Gew. bei 23° C. 0,790 gleich war. In diesem Alkohol wurde wasserfreies Chlorcalcium beim Erwärmen aufgelöst, die dabei erhaltene Lösung schnell abfiltrirt und in einem verkorkten Kolben mit Eis umgeben. Es bildete sich darin eine krystallinische Verbindung, welche, aus dem Kolben herausgenommen und zwischen Filtrirpapier abgepresst, eine weisse, weiche Substanz darstellte. Dieselbe hatte, was ihre physikalischen Eigenschaften betrifft, sehr viel Aehnlichkeit mit dem Alkoholat der salpetersauren Magnesia.

2,23 Grm. liessen nach dem Glühen 0,82 Grm. oder 37,58 p. C. Chlorcalcium zurück.

0,52 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,615 Grm. Kohlensäure und 0,402 Grm. Wasser, oder 32,25 p. C. Kohlenstoff und 8,58 p. C. Wasserstoff.

Die oben gefundenen Zahlen entsprechen ziemlich genau folgender Formel: $CaCl + 2C_4H_6O_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Chlorcalcium	37,58	37,36
Kohlenstoff	32,25	32,56
Wasserstoff	8,58	8,14
Sauerstoff	21,59	21,94..

Durch diese Verbindung wird die oben ausgesprochene Vermuthung von der Existenz der Verbindung $CaCl + C_4H_6O_2$ nicht gerechtfertigt; und aus diesem Grunde ist es unmöglich zu entscheiden, ob die Verbindung $3CaCl + 2C_4Hl_6O_2 + 2aq.$ eine blosse Mischung von Alkoholat und wasserhatigem Chlorcalcium, oder eine wahre chemische Verbindung sei.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen scheint es am deutlichsten zu folgen, dass die von Graham entdeckten Verbindungen des Alkohols mit einigen wasserfreien Salzen, die sogenannten Alkoholate, wirklich existiren, und dass dieselben nicht, wie es Einbrodt meint, *als blosse Gemenge, als ein Haufwerk kleiner Krystalle des gewöhnlichen gewässerten Salzes, welche eine Lösung des Salzes in Weingeist aufgesogen haben,* zu betrachten seien!

Und obgleich man dem Namen Alkoholate nicht den Begriff von dem Vertreten des Wassers durch Alkohol, Aequivalent für Aequivalent, zuschreiben darf, so kann man doch diese Benennung für die oben untersuchten Verbindungen als die am besten passende beibehalten.

Aus meiner Arbeit können folgende Hauptschlüsse gezogen werden:

1) *Die sechsfach gewässerte salpetersaure Magnesia krystallisirt nicht, wie es Einbrodt meinte, in sehr langen Parallelpipeden mit genau quadratischer Basis; dieselbe bildet aber, wie es schon seit lange bekannt war, rhombische Säulen, zwischen denen, wie ich mich überzeugt habe, man auch andere abgeleitete Krystallformen von ein- und ein-axigem Krystallisationssystem finden kann.*

2) *Die sechsfach gewässerte salpetersaure Magnesia ist, Einbrodt's Angaben entgegen, ein sehr zerfliesslicher Salz.*

3) *Die einfach gewässerte salpetersaure Magnesia ist, wie es auch früher von Graham bewiesen wurde, leicht darzustellen: dadurch wird also die entgegengesetzte Meinung von Einbrodt widerlegt.*

4) *Die Darstellung wasserfreier salpetersaurer Magnesia ist auch mit keinen grossen Schwierigkeiten verknüpft, obgleich dieselbe ohne Beimischung von basischem Salze nicht darstellbar ist. Dieser Umstand aber hat keinen nachtheiligen Einfluss auf die Darstellung des Alkoholats der salpetersauren Magnesia. Die Existenz von wasserfreiem Salze wurde also von Einbrodt ohne allen Grund verworfen.*

5) *Ueber Schwefelsäure verliert die sechsfach gewässerte salpetersaure Magnesia 4 At. Wasser und es bleibt zuletzt zweifach gewässertes Salz zurück.*

6) *Bei der Zersetzung der wasserfreien salpetersauren Magnesia bildet sich zuerst durch die Hitze ein dreibasisches Salz, welches zuletzt in Salpetersäure (salpetrige Säure und Sauerstoff) und Magnesia zerfällt.*

7) *Die alte Meinung von Fourcroy über die Existenz des Doppelsalzes von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Ammoniak muss verworfen werden.*

8) *Wasserfreie salpetersaure Magnesia bildet mit Alkohol eine Verbindung, ein Alkoholat, das aus 3 At. Alkohol und 1 At. wasserfreier salpetersaurer Magnesia besteht*

Es ist wahrscheinlich, dass auch eine Verbindung v
salpetersaurer Magnesia, Alkohol und Wasser existir

9) *Wasserfreies Chlorcalcium, in beinahe ganz wasserfre*
em Alkohol aufgelöst, bildet ein Alkoholat, das aus
At. Alkohol und 1 At. Chlorcalcium zusammengesetzt i
Man kann auch mit grosser Wahrscheinlichkeit d
Existenz von einem andern Chlorcalcium-Alkoholat an
nehmen, das aus 3 At. Chlorcalcium, 2 At. Alkohol un
2 At. Wasser besteht; folglich

10) *sind die von* Graham *entdeckten Verbindungen, d*
er Alkoholate nannte, keine mechanischen Gemeng
aber sie sind wahre chemische Verbindungen; es i
wohl wahr, dass derselbe keine ausführlichen Analys
davon geliefert hat, und aus diesem Grunde Gelegenh
gegeben hat, die Richtigkeit der Zusammensetzung d
Alkoholate zu bezweifeln; dadurch war man aber nic
berechtigt, ohne einen einzigen Versuch ausgeführt z
haben, die Existenz dieser interessanten Verbindung
ganz zu verwerfen.

Charkow, Juli 1849.

VII.
Ueber die Schwarz-Erde im südlichen Russland.

Von
Dr. E. Schmidt, Prof. an der Universität zu Jena.

(Bullet. de St. Petersburg.)

Der von den Russen als *Schwarz-Erde* (Tscherno-sem) bezeichnete fruchtbare Boden hat von jeher die Aufmerksamkeit der Naturforscher und Landwirthe auf sich gezogen. Er ist über den südlichen und südwestlichen Theil des europäischen Russlands in solcher Ausdehnung, Gleichförmigkeit und Mächtigkeit verbreitet, dass man darin nicht sowohl eine Lokalbildung, etwa ein unter der Mitwirkung der Vegetation entstandenes, durch Regengüsse und Hochwasser verschwemmtes Verwitterungsprodukt der äussersten Erdoberfläche, sondern vielmehr eine durch allgemeinere Einflüsse bedingte, jüngste Formation anzerkennen hat. Die Lagerungsverhältnisse und die geognostischen Beziehungen dieser Formation sind nur unvollständig aufgedeckt, obgleich dieselbe für Russland von der höchsten Wichtigkeit ist.

Die Schwarz-Erde ist die Grundlage des ergiebigsten Ackerbaus; auf ihrem Vorkommen beruht der Ueberfluss Russlands an Bodenerzeugnissen. Bei einer mässig sorgfältigen, etwa 2 Werschock tief eindringenden Bearbeitung, trägt die Schwarz-Erde viele Jahre hintereinander, ohne gedüngt zu werden, das 15te bis 20te Korn. Auch der Runkelbau bringt bei natürlich tieferer Bearbeitung, reichliche Erndten. Hanf und Taback entwickeln sich viel zu üppig, um gebraucht werden zu können. Gedüngte Stellen der Schwarz-Erde, z. B. die Um-

gebungen der Ställe, sind für den Ackerbau völlig unbrauchbar; nur Nesseln wachsen da von 10 bis 15 Fuss Höhe.

Vergleicht man diese Vegetationserscheinungen mit denen eines gewöhnlichen Ackerbodens unter gleichen klimatischen Verhältnissen, so sollte man eine gänzlich abweichende Constitution erwarten. Und doch ist diese Erwartung durch die bereits angestellten Untersuchungen nicht bestätigt worden. Im Auftrage des Fürsten S. Gagarin, Vicepräsidenten der k. Moskauschen Ackerbaugesellschaft unternahm Herr R. Hermann*) eine genaue Untersuchung dreier Proben dieses Bodens von einem Gute des Fürsten Gagarin im Gouvernement Räsan.

I. Schwarzerde die noch nicht zur Kultur benutzt worden war. — Jungfräulicher Boden, auf dem sich die üppigste Fruchtbarkeit entwickelt.

II. und III. Schwarzerde, die nach vieljähriger Kultur, ohne Düngung, schon merklich an Fruchtbarkeit abgenommen hatte, und zwar II von den obersten Schichten, III aus einer Tiefe von 7 Werschock, also von einer Stelle, die durch den Pflug nicht mehr aufgewühlt wird. Die Proben wurden bei 100° ausgetrocknet, dann untersucht. Die Resultate der Untersuchung sind in folgender Weise zusammengestellt.

		I.	II.	III.
Sand		51,84	53,38	52,72
Thon	Kieselerde	17,80	17,76	18,65
	Thonerde	8,90	8,40	8,85
	Eisenoxyd	5,47	5,66	5,33
	Kalkerde	0,87	0,93	1,13
	Talkerde	0,00	0,77	0,67
	Wasser	4,08	3,75	0,04
verbunden hauptsächlich mit Eisenoxyd und Thonerde	Phosphorsäure	0,46	0,46	0,46
	Quellsäure	2,12	1,67	2,56
	Quellsatzsäure	1,77	2,34	1.87
	Humussäure	1,77	0,78	1,87
	Humusextrakt	3,10	2,20	0,00
	Wurzelfasern und Humuskohle	1,66	1,66	1,66
		99,84	99,76	99,81.

*) Dieses Journal Bd. XII, S. 277. 1837.

Mithin wurden erhalten:

Mineralbestandteile	85,34	87,36	87,81
Humose Bestandtheile	10,42	8,65	7,96
Wasser	4,08	3,75	4,04
	99,84	99,76	99,81

Was die Bestimmung der Mineralbestandtheile betrifft, so bot sich Herrn Hermann im Verlaufe der Untersuchung nichts Neues dar; er hielt es deshalb für unnöthig, die befolgten Methoden zu beschreiben. Als *Sand* ist jedenfalls derjenige Theil des Bodens in Rechnung gebracht, der beim Schlämmen zurückblieb, als *Thon* derjenige Theil, welcher abgeschlämmt wurde. Auf die für den landwirthschaftlichen Werth eines Bodens so wichtigen Alkalien wurde wahrscheinlich nicht angefragt. Die Phosphorsäure scheint nur in einer Probe bestimmt worden zu sein. Herr Hermann wandte seine Aufmerksamkeit besonders den humosen Bestandtheilen zu, und begann damit einen Cyklus von Untersuchungen, der durch die Arbeiten Mulders zum Abschlusse gebracht wurde. Unter der hier aufgeführten Humussäure, Quellsäure und Quellsatzsäure sind saure Ammoniaksalze dieser Säuren zu verstehen, deren stickstofffreie Zusammensetzung erst durch Mulder erwiesen wurde.

Das Interesse an diesen Humusstoffen hat gegenwärtig sehr verloren, theils weil man weiss, dass sie trotz mannigfaltiger kleiner Verschiedenheiten in wenige Hauptarten zerfallen und zu einer wohlbegränzten Gruppe gehören, theils weil man ihnen in Bezug auf den chemischen Theil der Pflanzenernährung nur noch wenig Werth beilegt. Dagegen ist das Interesse an den Mineralbestandtheilen des Bodens durch die in der jüngsten Vergangenheit weit ausgedehnten und genau ausgeführten Pflanzenaschenanalysen sehr in den Vordergrund getreten.

Schon aus diesem Grunde schien es mir nicht überflüssig zu sein, wenn die Untersuchungen der Schwarzerde vervielfältigt und vervollständigt würden. Als mir daher durch Herrn A. Hagen aus Reval, der früher unter meiner Leitung im hiesigen landwirthschaftlichen Institute mit ausgezeichnetem Eifer und Erfolg das Studium der landwirthschaftlichen Chemie betrieben hatte, einige wohlausgesuchte Proben von Schwarzerde zugesandt wurden, ergriff ich mit Vergnügen diese Gelegenheit,

zur genauen Kenntnissnahme eines so wichtigen Gegenstandes einen Beitrag geben zu können.

Von den erhaltenen Proben sind I. II. und III. jungfräulicher Boden, und zwar I. unmittelbar unter dem Rasen, II. 4 Werschock tiefer, und III. unmittelbar über dem Untergrunde genommen. IV. ist die Krume eines ungedüngten Ackerlandes. Alle Proben stammen von einem Gute im Gouvernement Orel.

Beschreibung der Proben.

Sämmtliche Proben sind dunkelgraubraun, I. und IV. am dunkelsten, III. am leichtesten. Sie bestehen aus staubendem Pulver und rundlichen Knollen, die leicht zu einem feinen Pulver zerdrückt werden können. Das Pulver fühlt sich milde an; reibt man es mit dem Finger auf Glas, so wird dieses nicht matt, selbst wenn man einen kräftigen Druck anwendet. Beim Anhauchen geben die Proben keinen deutlichen Thongeruch. Pflanzentheile, mehr oder weniger verwest, finden sich darin, aber selbst in I. und IV. nicht sehr häufig.

Bei mikroskopischer Untersuchung verhalten sich alle vier Proben in gleicher Weise. Sie bestehen zum grösseren Theile aus unregelmässigen, völlig unkrystallinischen Bruchstücken einer farblosen Mineralsubstanz im Durchmesser höchstens von $0''',04$, zum kleineren Theile aus braunen Humusflocken. Sehr vereinzelt sind cylindrische oder spitz-konische Stäbchen eingestreut mit theils verbrochenen, theils abgerundeten Enden, mit glatter, welliger, höckeriger bis zackiger Oberfläche, innen mit einer braunen Masse ausgefüllt, oder hohl. Der Querdurchmesser dieser Stäbchen beträgt $0''',004$—$0''',007$; ihre Länge ist sehr verschieden. Infusorienresten entsprechen sie durchaus nicht, auch nicht bestimmten Pflanzenorganismen; sie mögen zu Ehrenberg's Phytolithen gehören.

Bestimmung der Dichte.

Zur Bestimmung der Dichte wurde die bereits von H. Davy in seiner Agrikulturchemie, später auch von Mitscherlich*) empfohlene Methode angewandt.

Ein Stöpselglas mit Wasser von 15° C. angefüllt wog 141,481 Grm.

Dasselbe mit Wasser und 5,930 Grm. des Bodens I erfüllt wog 144,730 Grm.

Dasselbe mit Wasser und 4,993 Grm. des Bodens II erfüllt wog 144,287 Grm.

Dasselbe mit Wasser und 5,367 Grm. des Bodens III erfüllt wog 144,419 Grm.

Dasselbe mit Wasser und 4,992 Grm. des Bodens IV erfüllt wog 144,150 Grm.

Danach ist die Dichte des Bodens I = 2,21
" " " " " " II = 2,28
" " " " " " III = 2,21
" " " " " " IV = 2,10.

Bestimmung des hygroskopischen Wassers.

Eine gewogene Menge eines jeden Bodens wurde auf 110 — 115° C. erhitzt und so lange ein trockener Luftstrom darüber hinweggeleitet bis alles Wasser verdampft war.

78,595 Grm. vom Boden I verloren dabei Wasser 2,991 Grm. = 3,81%.

83,717 Grm. vom Boden II verloren dabei Wasser 2,784 Grm. = 3,32%.

73,623 Grm. vom Boden III verloren dabei Wasser 2,400 Grm. = 3,26%.

83,833 Grm. vom Boden IV verloren dabei Wasser 3,426 Grm. = 4,09%.

Dieser Wassergehalt kann natürlich kein Maass abgeben für den frischen Zustand, da die Proben sehr lange in Pappkästen aufbewahrt worden waren.

---

*) Lehrbuch der Chemie. Bd. 1. Abth. I. S. 273.

Bestimmung des Harzes.

Eine gewogene Menge des zwischen 110 und 115° C. ausgetrockneten Bodens wurde in einen Kolben gebracht, mit etwa dem doppelten Volumen Aether übergossen und unter mehrmaligem Umschütteln eine Woche lang damit zusammengelassen. Der Aether nahm eine sehr blasse gelbe Farbe an; nachdem er klar abgegossen war, wurde noch zweimal frischer Aether zugegeben. Der dritte Aufguss hatte keine Spur von Färbung, und eine grössere Quantität davon verdampfte ohne Rückstand. Die Aetheraufgüsse wurden vereinigt und hinterliessen beim Verdampfen den Harzgehalt des Bodens

75,604 Grm. des bei 110—115° getrockneten Bodens I gaben 0,014 Grm. = 0,018%.

80,933 Grm. des bei 110—115° getrockneten Bodens II gaben 0,019 Grm. = 0,023%.

71,223 Grm. des bei 110—115° getrockneten Bodens III gaben 0,015 = 0,020%.

80,407 Grm. des bei 110—115° getrockneten Bodens IV gaben 0,005 = 0,006%.

Das Harz aller vier Bodenarten war blass braungelb; es löste sich fast farblos in Aether auf, die Lösung röthete Lackmuspapier. Beim Erhitzen entwickelte es weisse Dämpfe, entzündete sich und verbrannte mit leuchtender Flamme, ohne merklichen Ruckstand.

Bestimmung der humosen Bestandtheile.

Eine grössere Menge eines jeden Bodens wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bei einer täglich bis auf etwa 70° gesteigerten Wärme drei Wochen lang digerirt. Die Lösung hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen; sie wurde so vollständig als möglich abgegossen und durch frische ersetzt, auch diese färbte sich bald braun und selbst nach mehrmonatlicher Digestion konnte der Boden nicht erschöpft werden. Die braunen Flüssigkeiten wurden filtrirt. Mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, gaben sie einen schwarzbraunen flockigen Niederschlag von *Humussäure*, während die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe behielt. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen; er löste

sich aber im Auswaschwasser, schon bevor die freie Schwefelsäure entfernt war, so reichlich mit brauner Farbe auf, dass eine Gewichtsbestimmung unmöglich war. Der getrocknete Niederschlag hinterliess einen nicht unbeträchtlichen Glührückstand von Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde und etwas Kalkerde. Die gelbe Flüssigkeit durch kohlensaures Natron neutralisirt setzte ebenfalls Flocken ab, die aus Thonerde und Eisenoxyd bestanden. Die neutralisirte Flüssigkeit, mit Essigsäure und essigsaurem Kupferoxyd versetzt, gab einen grünlichbraunen Niederschlag von *quellsatzsaurem* Kupferoxyd-Ammoniak, und nachdem dieser abgeschieden war durch kohlensaures Ammoniak, einen grauen Niederschlag von *quellsaurem* Kupferoxyd-Ammoniak. Durch kohlensaures Natron waren also Doppelsalze der Humussäure, Quellsatzsäure und Quellsäure mit Natron einerseits, Eisenoxyd, Thonerde und Kalkerde andrerseits aufgelöst worden. In welchem Verhältniss die genannten Säuren nebeneinander vorkommen, wie viel indifferenter Humus daneben im Boden enthalten ist, liess ich unerörtert, da sich mir keine zuverlässige Methode der Untersuchung darbot.

Der Gesammtbetrag an Humus ergiebt sich aus dem Glühverlust, wenn man den Wassergehalt davon abzieht. Der Harzgehalt kommt seiner Geringfügigkeit wegen nicht in Betracht.

12,575 Grm. vom Boden I hinterliessen nach dem Glühen 10,567 Grm. = 84,03%.

13,044 Grm. vom Boden II hinterliessen nach dem Glühen 11,529 Grm. = 88,38%.

15,924 Grm. vom Boden III hinterliessen nach dem Glühen 14,492 Grm. = 91,01%.

14,625 Grm vom Boden IV hinterliessen nach dem Glühen 12,766 Grm. = 87,29%.

Danach ist der Humusgehalt

vom Boden	I =	15,97	— 3,81	=	12,16%
„ „	II =	11,61	— 3,32	=	8,29%
„ „	III =	8,99	— 3,26	=	5,73%
„ „	IV =	12,71	— 4,09	=	8,62%.

Die Boden stehen hinsichtlich des Humusgehaltes auf einer Linie mit gutem Flussmarschboden.

Mit dem auf diese Weise ermittelten Humusgehalt steigt und fällt, wenn auch nicht in ganz gleichem Verhältniss, der Stickstoffgehalt. Nach der Will- und Varrentrappschen Methode mit Natronkalk geglüht, entwickelten die vier Bodenarten beträchtliche Mengen von Ammoniak. Die Bodenproben wurden zu diesem Versuche zwischen 100 und 115° C. ausgetrocknet.

1,518 Grm. von Boden I lieferte 0,278 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,0174 Grm. Stickstoff.

1,576 Grm. von Boden II lieferte 0,129 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,0081 Grm. Stickstoff.

1,491 Grm. von Boden III lieferte 0,086 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,0054 Grm, Stickstoff.

1,627 Grm. von Boden IV lieferte 0,132 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,0083 Grm. Stickstoff.

Mit Berücksichtigung des Wassergehaltes ergaben sich daraus

im	Boden	I	Stickstoff	0,99 %
„	„	II	„	0,45 %
„	„	III	„	0,33 %
„	„	IV	„	0,48 %.

Vergleicht man diese Zahlen für den Stickstoffgehalt mit den von Krocker*) aufgefundenen, so erscheinen sie sehr beträchtlich, sind nämlich etwa das Zehnfache davon. Man darf jedoch nicht unbeachtet lassen, dass die von Krocker untersuchten Bodenarten sämmtlich nicht humusreich waren, dass daher eine Vergleichung kaum zulässig ist.

Bestimmung der mineralischen Bestandtheile des Bodens.

Zu der Bestimmug der mineralischen Bestandtheile der Bodenarten wurden die bei der Bestimmung des Humus erhaltenen hellrothen Glührückstände als Ganzes genommen. Ein Schlämmen derselben konnte nämlich bei der durch die mikroskopische Untersuchung herausgestellten Gleichartigkeit kein erspriesliches Resultat liefern. Die feineren und gröberen Gemengtheile konnten dadurch wohl von einander gsschieden werden, aber nicht specifisch verschiedene. Wollte man das Grö-

*) Liebig Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LVIII, S 387.

bere *Sand*, das Feinere *Thon* nennen, so würden beide Bezeichnungen mit ihrer gewöhnlichen Bedeutung nicht übereinstimmen. Auch die grösseren Mineralbrocken sind so klein, dass man sie in Masse nicht Sand nennen würde, sondern Pulver; und nach der Milde dieses Pulvers, fehlen die den Sand sonst stets constituirenden Quarzkörnchen ganz. Auch entwickelt der Boden beim Anhauchen keinen Thongeruch.

A. Zersetzung der Glührückstände durch concentrirte Salzsäure.

Von jedem Boden wurden zwei abgewogene Proben des Glührückstandes mit concentrirter Salzsäure übergossen und damit bis zur Trockne eingedampft. Nur anfangs stellte sich eine schwache Gasentwickelung ein. Die eingedampfte Masse wurde mit Salzsäure betröpfelt, nach etwa einer Stunde mit Wasser übergossen, erwärmt und filtrirt. Das Ungelöste bestand aus einem ziemlich feinen schmutzigweissen Pulver; dasselbe betrug bei

		a.					b.		
		Grm.		Grm.			Grm.		Grm.	
B. I	von	7,047	=	6,611	= 93,81 %,	von	5,783	=	5,420	= 93,77 %
„ II	„	10,043	=	9,438	= 93,97 %	„	9,504	=	8,940	= 94,06 %
„ III	„	13,937	=	13,093	= 93,93 %	„	10,212	=	9,686	= 94,85 %
„ IV	„	6,421	=	9,144	= 92,76 %	„	8,678	=	8,047	= 92,73 %

Die salzsauren Lösungen waren blassgelb.

a) Die von den Proben a erhaltenen Lösungen dienten zur Bestimmung der Alkalien. Sie wurden durch Barytwasser und dann durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefällt. Die übriggebliebene Flüssigkeit wurde eingedampft, bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht, mit Schwefelsäure zersetzt, bis zur Bildung neutraler schwefelsaurer Salze geglüht und gewogen. Ihr Gewicht betrug

bei	I	0,090	Grm.
„	II	0,157	„
„	III	0,137	„
„	IV	0,101	„

Die befolgte Methode ist im Wesentlichen dieselbe, nach welcher Fresenius die salzsauren Aschenlösungen untersucht. In den zuletzt erwähnten Glührückständen wären nach Fresenius nur schwefelsaure *Alkalien* enthalten. Allein sie enthiel-

ten zunächst eine beträchtliche Menge, beinahe die Hälfte ihres Gewichtes, schwefelsaure Baryterde, welche bei Behandlung mit Wasser ungelöst zurückblieb, nämlich

bei I	—	0,047	Grm
„ II	—	0,072	"
„ III	—	0,016	„
„ IV	—	0,054.	„

Die wässrige Lösung wurde zwar durch Platinchlorid in der für *Kali* charakteristerischen Weise gefällt, und gab auf Zusatz von antimonsaurem Kali einen zwar geringen, aber deutlichen körnig-pulvrigen Niederschlag, aus dem man mit Sicherheit auf die Gegenwart von *Natron* glauben sollte schliessen zu dürfen. Allein zugleich brachten auch oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron mit Ammoniak Trübungen hervor, die auf Spuren von Kalkerde und Talkerde deuteten. Und diese Beimengungen wurden auch an der Form des antimonsauren Niederschlags erkannt. Mikroskopisch lassen sich nämlich die antimonsauren Salze des Natrons, der Kalkerde und Talkerde, wie sie als Niederschläge aus dem mässig verdünnten schwefelsauren Lösungen durch antimonsaures Kali ausgeschieden werden, sehr bestimmt von einander unterscheiden. Das antimonsaure Natron erscheint in kurzen, rechtwinklig vierseitigen Säulen, gewöhlich mit abgestumpften Ecken und Kanten, in Combinationen des tetragonalen Systems*). Die antimonsaure Talkerde ist noch deutlicher und grösser krystallisirt in regelmässig sechseitigen Tafeln oder kurzen Säulen, also in hexagonalen Combinationen**); die antimonsaure Kalkerde bildet einen Gries von unbestimmbaren Individuen. Bei Untersuchung des im vorliegenden Falle durch antimonsaures Kali entstandenen Niederschlags treten die für Natron charakteristischen Formen sehr zurück gegen die der Kalkerde und Talkerde entsprechenden. Neben den Alkalien waren also ausser grösseren Mengen von schwefelsaurer Baryterde auch Spuren von *Kalk-* und *Talkerde* unter den Basen der schwefelsauren Salze. Vernachlässigen wir die letzten, und dies ist ohne erheblichen Fehler erlaubt, so werden erhalten:

---

*) Die vorkommenden Gestalten sind: $\infty P, \infty P\infty, P, nP, mP\infty$.

**) Die vorkommenden Gestalten sind: $oP, \infty P$.

aus	I	0,043	Grm.	schwefelsaure	Alkalien
„	II	0,075	„	„	„
„	III	0,121	„	„	„
„	IV	0,047	„	„	„

Nimmt man darin das Verhältniss, wie es die folgende Untersuchung ausweist, d. h. auf drei Theile schwefelsaures Kali einen Theil schwefelsaures Natron, so erhält man

	Kali Grm.			Natron Grm.	
in I	0,016	= 0,21%	und	0,006	= 0,08%
„ II	0,027	= 0,27	„	0,011	= 0,11%
„ III	0,044	= 0,31	„	0,017	= 0,12%
„ IV	0,017	= 0,25	„	0,007	= 0,10%

Ich glaubte bei diesem Punkte etwas ausführlicher sein zu müssen, weil er auf die sonst so verdienstvollen und mit Recht anerkannten Aschenanalysen, die im Giessener Laboratorium unter Fresenius's Leitung ausgeführt wurden, ein eigenthümliches Licht wirft. Man sieht daraus, wie fehlerhaft nach Fresenius die Alkalibestimmung ausfallen kann, wenn man nicht wenigstens die Baryterde der Glührückstände berücksichtigt. Man sieht ferner daraus, dass diejenigen Chemiker, welche an die Gegenwart des Natrons nur dann glauben wollen, wenn sie aus der gemeinschaftlichen Lösung des Kalis und Natrons durch antimonsaures Kali einen Niederschlag erhielten, bei Anwendung der Fresenius'schen Methode auch dadurch unmittelbar nicht über jede Möglichkeit des Irrthums hinweggesetzt sind.

b) Die salzsauren Lösungen von den Proben der Glührückstände b) wurden zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile ausser den Alkalien benutzt.

Der Gang der Untersuchung bei I und IV war der folgende. Die Lösung wurde mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron so lange in der Siedehitze erhalten, bis alles phosphorsaure Eisenoxyd, Eisenoxyd und Thonerde gefällt waren. Hierauf wurde die Kalkerde durch oxalsaures Kali, und zuletzt die Talkerde durch phosphorsaures Natron mit Ammoniak niedergeschlagen.

Der Niederschlag, den essigsaures Natron in der Siedehitze gegeben hatte, wurde zuerst in Essigsäure gelöst; der ungelöste Rückstand wurde nach gehörigem Auswaschen geglüht und ge-

wogen. In Salzsäure löste sich derselbe bis auf etwas beigemengte Kieselerde auf. Die Lösung mit Weinsteinsäure und dann mit Ammoniak bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Niederschlags übersättigt, gab auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurer Talkerde in Chlorammonium den für Phosphorsäure charakteristischen körnigen Niederschlag. Mit Vernachlässigung der geringen Menge Kieselerde wurde das oben erhaltene Gewicht als dasjenige des phosphorsauren Eisenoxydes angenommen. Die weitere Scheidung des Eisenoxydes und der Thonerde in der essigsauren Lösung geschah auf gewöhnliche Weise durch Kali.

Da sich aber bei dieser Untersuchung kaum mehr als Spuren von Phosphorsäure gezeigt hatten, so wurde bei II und III auf dieselbe keine Rücksicht genommen; Eisenoxyd und Thonerde wurden mit Ammonik gefällt, hierauf Kalk- und Talkerde wie oben.

Die von der oxalsauren Kalkerde erhaltenen Glührückstande waren etwas bräunlich. In verdünnter Salpetersäure lösten sie sich bis auf ein braunes Pulver auf, welches sich vor dem Löthrohr als Manganoxydulhydrat auswiess. Nur bei IV liess sich seine Menge nicht quantitativ bestimmen.

Es wurden erhalten bei:

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.	IV. Grm.
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,007 }	0,222	0,302	0,020
Eisenoxyd	0,153 }			0,263
Thonerde	0,075	0,227	0,184	0,116
Kohlensaure Kalkerde	0,081	0,084	0,044	0,137
Phosphorsaure Talkerde	0,084	0,061	0,052	0,138
Manganoxyduloxyd	0,009	0,004	0,001	0,000

0,007 Grm. phosphors. Eisenoxyd enthalten 0,003 Eisenoxyd, 0,004 Phosphorsäure.

0,020 phosphors. Eisenoxyd enthalten 0,009 Eisenoxyd, 0,011 Phosphorsäure.

0,084 Grm. phosphorsaure Talkerde entsprechen 0,063 kohlensaure Talkerde.

0,061 Grm. phosphorsaure Talkerde entsprechen 0,046 Grm. kohlensaure Talkerde.

0,052 Grm. phosphorsaure Talkerde entsprechen 0,039 Grm. kohlensaure Talkerde.

0,138 Grm. phosphorsaure Talkerde entsprechen 0,103 Grm. kohlensaure Talkerd e.

0,009 Grm. Manganoxyduloxyd entsprechen 0,0092 Grm. Manganoxyd.

0,004 Grm. Manganoxyduloxyd entsprechen 0,0041 Grm. Manganoxyd.

0,001 Grm. Manganoxyduloxyd entsprechen 0,0010 Grm. Manganoxyd.

Danach ist die procentische Zusammensetzung der Glührückstände

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde und Silikate	93,77	94,09	94,85	92,73
Thonerde	1,29	2,39	1,80	1,34
Eisenoxyd	2,70	2,33	2,95	3,14
Manganoxyd	0,16	0,04	0,01	0,00
Kohlensaure Kalkerde	1,40	0,88	0.43	1,57
Kohlensaure Talkerde	1,09	0,48	0,38	1,18
Phosphorsäure	0,07	—	—	0,12
Kali	0,21	0,27	0,34	0,25
Natron	0,08	0,11	0,12	0,10
	100,77	100,56	100,85	100,43.

Der constant auftretende Ueberschuss rührt hauptsächlich daher, dass nicht alle Kalk- und Talkerde, wie hier angenommen, mit Kohlensäure verbunden war, sondern ein Theil davon den Silikaten entnommen wurde.

B. Aufschliessung des Glührückstandes von Boden III durch Baryterdehydrat.

Für den rein landwirthschaftlichen Zweck würde zwar die vorstehende Untersuchung insoferne genügen, als nur der leicht aufschliessbare Theil des Bodens vom kohlensäurehaltigen Regenwasser aufgenommen und der Vegetation zugeführt werden kann. Allein eine vollständige Uebersicht ist damit noch nicht gegeben. Nach den gewonnenen Zahlenverhältnissen liess sich zwar der augenblickliche, aber nicht der nachhaltige Werth des Bodens beurtheilen. Dieser nachhaltige Werth beruht auf dem Vorrath von Aschenbestandtheilen, welche der Boden in sich birgt und bei fortgesetzter Verwitterung zu liefern vermag. Zu diesem Zwecke wurde der Glührückstand des Bodens III, dessen Zusammensetzung als massgebend angenommen werden konnte, weil er durch Verwitterung und Vegetation noch am wenigsten angegriffen war, vollständig untersucht.

a) Er wurde nach üblicher Weise durch Baryterdehydrat aufgeschlossen. Aus der salzsauren Lösung wurde zuerst durch Schwefelsäure die Baryterde fortgeschafft, hierauf Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak, dann Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die übrige Lösung wurde eingedampft, zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht und hierauf nach Zusatz von Schwefelsäure abermals geglüht. Auf diese Weise wurde die Summe der Talkerde und der Alkalien, als neutrale schwefelsaure Salze erhalten. Diese wurden aufgelöst und aus der Lösung die Talkerde durch phosphorsaures Natron mit Ammoniak ausgeschieden. Aus der übrigen Flüssigkeit sollte die Phosphorsäure durch Baryterdehydrat, und der Ueberschuss der Baryterde durch Schwefelsäure entfernt werden. Durch Zusetzen von Schwefelsäure und Glühen konnten dann die schwefelsauren Alkalien für sich erhalten und weiter untersucht werden. Leider unterbrach ein Zufall diese Untersuchung.

Die untersuchte Bodenprobe wog 1,799 Grm.

Daraus wurden erhalten:

	Grm.
Kieselsäure	1,575 = 84,21 %
Eisenoxyd und Thonerde	0,222 = 12,34 %
Kohlensaure Kalkerde	0,039
Schwefelsaure Salze der Talkerde und Alkalien	0,093
Phosphorsaure Talkerde	0,038

0,039 Grm. kohlensaure Kalkerde entsprechen 0,0218 Grm. Kalkerde = 1,21 %.

0,038 Grm. phosphorsaure Talkerde entsprechen 0,0136 Grm. Talkerde = 0,78 % oder 0,040 schwefelsaure Talkerde.

Daher ist die Menge der schwefelsauren Alkalien 0,052.

b) Um die Menge des Kalis und Natrons für sich zu erhalten, musste noch ein zweiter Versuch angestellt werden. Nach der Aufschliessung durch Baryterdehydrat wurden die Alkalien nach der Fresenius'schen Methode isolirt, nur wurde aus dem Glührückstande ihrer schwefelsauren Salze nicht bloss die Baryterde, sondern auch die Reste der Kalkerde entfernt, die letzteren durch oxalsaures Ammoniak.

Die untersuchte Probe wog 2,953 = 83,68 %.

Daraus wurden erhalten:

2,471	Grm.	Kieselsäure
0,101	,,	schwefelsaure Alkalien
0,210	,,	Kaliumplatinchlorid.

0,210 Grm. Kaliumplatinchlorid entsprechen 0,0405 Grm. Kali = 1,37%.

0,0405 Kali entsprechen 0,0748 schwefelsaurem Kali.

Also ist 0,026 die Menge des schwefelsauren Natrons entsprechend 0,0113 Grm. Natron = 0,38%

Die beiden Aufschliessungsversuche stimmen so weit mit einander überein, als man es bei Bodenuntersuchungen nur erwarten kann. Berechnet man nach Massgabe des unter b) erhaltenen Verhältnisses, die in a) erhaltenen schwefelsauren Alkalien auf Kali und Natron, so stellt sich die Zusammensetzung des Glührückstandes von Boden III in folgender Weise heraus

Kieselsäure	= 94,21%
Eisenoxyd und Thonerde	12,43
Kalkerde	1,21
Talkerde	0,37
Kali	1,17
Natron	0,32

Vergleiche der erhaltenen Resultate mit denen Hermanns.

Zur Vergleichung mit den Resultaten Hermanns dienen bei dem wesentlich verschiedenen Gange der Untersuchung nur die folgenden Zahlen.

Zusammensetzung der lufttrocknen Schwarzerde.

Mineralbestandtheile	84,03%	88,38%	91,01%	87,29%
Humose Bestandtheile	12,16	8,29	5,73	8,62
Wasser	3,81	3,32	3,26	4,09.

Und diese Zahlen zeigen eine hinlängliche Uebereinstimmung.

Bestimmung der in Wasser löslichen Theile.

Grössere Mengen der vier Bodenarten wurden mit dem etwa zehnfachen Volumen Wasser bei einer etwas erhöhten Temperatur eine Woche lang stehen gelassen. Das Wasser hatte sich bei I und II weingelb, bei III blassgelb, bei IV kaum gefärbt. Auch bei mehrmaligem Filtriren durch doppeltes und dichtes Papier konnten die Auszüge nicht völlig klar erhalten werden. Nach dem Abdampfen blieb daher neben dem aufgelösten auch eine grössere Menge des Aufgeschwemmten zurück.

84,576	vom Boden	I	gaben ab an Wasser	0,436 = 0,51%
92,180	„ „	II	„ „ „ „	0,299 = 0,32
97,288	„ „	III	„ „ „ „	0,212 = 0,22
93,230	„ „	IV	„ „ „ „	0,076 = 0,08.

Die Rückstände nach dem Abdampfen lösten sich daher auch nur theilweise wieder in Wasser auf. Bei II z. B. betrug der lösliche Theil nur 0,09$\frac{0}{0}$ des Bodens. Die wässrige Auflösung war gelb, sie enthielt humussaure, quellsaure, quellsatzsaure und schwefelsaure Salze vorzüglich des Ammoniaks, aber auch der Kalk- und Talkerde, nebst wenig Chloriden. Kali und Natron konnten nicht mit Sicherheit aufgefunden werden.

Schlussbemerkungen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Schwarzerde mit derjenigen anderer Bodenarten, so zeichnet sich dieselbe weder durch einen Gehalt an solchen Salzen aus, die sich in Wasser sogleich auflösen, noch durch einen Reichthum an Alkalien und alkalischen Erden; an Phosphorsäure und Schwefelsäure ist sie sogar arm. Die Schwarzerde kann also die Elemente der Pflanzenaschen weder vorzugsweise rasch noch vorzugsweise reichlich abgeben. Nur der Humusgehalt ist beträchtlich und zugleich damit der Stickstoffgehalt. Fragt man daher, worauf denn eigentlich die überschwängliche und nachhaltige Fruchtbarkeit der Schwarzerde beruhe, so muss die Aufmerksamkeit zunächst auf den Humusreichthum gelenkt werden. Allein obgleich der Humus in den gemässigten Klimaten ein wesentlicher Bestandtheil des kulturfähigen Bodens zu sein scheint, so ist doch seine Wirkung eine vorherrschend mechanische. Der Humus lockert den Boden und befördert dadurch den Zutritt der Atmosphärilien zur Wurzel; er kann ausserordentliche Mengen von Wasser aufsaugen und hält dieselben hartnäckig zurück, so dass der humusreiche Boden einem völligen Ausdorren weniger ausgesetzt ist, als der humusarme; endlich kann die bei der langsamen Verwesung des Humus freiwerdende Wärme auch von Bedeutung sein. Dagegen enthält auch der Humus nicht die Elemente der Aschensalze, die der Pflanze nur durch den Boden zugeführt werden können, und wie wenig er im Stande ist die Materialien der organischen Pflanzenbestandtheile zu liefern, geht aus den grossartigen Versuchen Boussingault's*) über

*) Boussingault *Économie rurale.* Tom. II. Cap. VII.

die dem Boden während eines vollständigen Fruchtwechsels durch die Erndten entzogenen und durch die Düngung gegebenen Stoffe mit unabweislicher Klarheit hervor.

Aus der chemischen Zusammensetzung können die Vorzüge der Schwarzerde weder unmittelbar, noch allein abgeleitet werden. In Folge des Humusgehaltes befindet sie sich in einem Zustande der Auflockerung, durch welche die Assimilation von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus der Atmosphäre sehr begünstigt wird. Bei ihrer Mächtigkeit ist der einzelnen Pflanze nach der Tiefe ein weiter Spielraum, und damit gewissermassen ein vergrössertes Areal gestattet, so dass auf einer Fläche Schwarzerde eine grössere Anzahl Pflanzen eben so üppig gedeiht, als eine kleinere Anzahl Pflanzen auf einer gleichen Fläche anderen Bodens.

Die Schwarzerde passt in unser System der Bodenkunde nicht hinein. Am meisten stimmt die Zusammensetzung ihres mineralischen Antheils mit einem Thonschiefer überein. Ich wage es aber nur als eine Vermuthung hinzustellen, dass sie aus einer bis zum vollständigen Zerfallen vorgeschrittenen Verwitterung eines Thonschiefers entstanden sei. Diese Vermuthung könnte allerdings gestützt werden durch die ausserordentliche Entwickelung der Grauwackengruppe im Innern Russlands, und durch die vorherrschend mürbe Beschaffenheit der dazu gehörigen Glieder. In wie weit aber die zerreiblichen Grauwackengesteine Russlands eine gleiche Zusammensetzung mit unsern Thonschiefern haben, und in welcher Beziehung das Vorkommen der Schwarzerde zu den Grauwackengebieten steht, mögen Andere entscheiden.

Die Schwarzerde unterscheidet sich durch das Fehlen der Infusorien vom Marschboden, durch den strukturlosen Humus, der keine pflanzlichen Formen erkennen lässt, vom Moor- und Torfboden, durch die Gleichartigkeit seiner Mengung und durch den geringen Harzgehalt vom Heideboden.

VIII.

Chemische Analyse des Krankenheiler Salzes.

Von

R. Fresenius.

Aus den vor einigen Jahren wieder aufgefundenen Jodquellen zu Krankenheil bei Tölz in Oberbaiern wird durch Abdampfen ein Salzrückstand gewonnen, welcher unter dem Namen „Krankenheiler Salz" in den Handel kommt und als wirksames Arzneimittel Anwendung findet.

Im Auftrage der Brunnendirektion zu Krankenheil unternahm ich die chemische Analyse des fraglichen Salzes.

Dasselbe stellt eine hellbräunliche, bröcklige Masse dar, welche sich in Wasser unter Zurücklassung eines geringen bräunlichen Rückstandes löst. Die Lösung schmeckt laugenhaft, reagirt stark alkalisch und braust mit Säuren heftig.

Die qualitative Analyse ergab, dass der Salzrückstand folgende Bestandtheile enthielt:

a) *Basen:* Natron, Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd so wie Spuren von Lithion;

b) *Säuren etc.:* Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor, Jod, Huminsäure, Phosphorsäure, ferner Spuren von Brom, Quellsäure, Quellsatzsäure und von einem harzigen, nach Benzoë riechenden Stoffe.

Quantitative Analyse.

A. Bestimmung der Huminsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, ferner des Eisenoxyds, des Kalks und der Magnesia.

1. Das Salz wurde mit Wasser übergossen, und mit Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand zur staubigen Trockne gebracht, sodann mit Salzsäure und Wasser behandelt. Hierbei blieben Kieselsäure und Huminsäure ungelöst. Dieselben wurden auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. — Durch Glühen

des Niederschlags wurde die Kieselsäure, aus der Differenz die Huminsäure bestimmt.

Erhalten: 1,020 p. C. Huminsäure
0,236 p. C. Kieselsäure.

2. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit chlorsaurem Kali gekocht, dann mit Ammon bei Luftabschluss gefällt. — Der Niederschlag, welcher aus phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk bestand, wurde durch Behandlung mit Essigsäure geschieden.

Erhalten: 0,048 p. C. phosphorsaures Eisenoxyd
0,054 p. C. phosphorsaurer Kalk.

3. Die von dem Ammonniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt, der oxalsaure Kalk in kohlensauren verwandelt und dieser gewogen.

Erhalten: 0,4282 p. C. kohlensaurer Kalk
gleich 0,240 p. C. Kalk.

4. Die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit phosphorsaurem Natron gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Glühen gewogen.

Erhalten: 0,05287 p. C. Magnesia.

B. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die salzsaure Lösung wurde mit Chlorbaryum gefällt, der ausgewaschene Niederschlag geglüht und gewogen.

Erhalten: 5,629 / 5,839 } Mittel: 5,734 p. C. Schwefelsäure.

C. Bestimmung des Chlors und Jods zusammen.

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und das durch Decantiren ausgewaschene Chlor- und Jodsilber nach dem Glühen gewogen.

Erhalten: 50,166 / 49,880 } Mittel: 50,023 p. C. Chlor- und Jodsilber.

D. Bestimmung des Jods.

Das Salz wurde mit Wasser erschöpft, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit 48 p. C. Weingeist erschöpft und der Weingeist abdestillirt. Als der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde, blieb eine Spur eines harzigen (beim Erhitzen

benzoëartig riechenden) Körpers ungelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit Chlorpalladium gefällt, — der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

11,1545 Grm. Substanz lieferten 0,0263 Jodpalladium gleich 0,2358 p. C.

2. Das Salz wurde geradezu mit 80 p. C. Weingeist digerirt und die Lösung wie oben behandelt.

5,2666 Grm. Substanz lieferten 0,0126 Jodpalladium, gleich 0,2392 p. C.

Mittel: 0,2375 p. C., gleich 0,1675 p. C. Jod, gleich 0,309 Jodsilber.

E. Bestimmung des Chlors.

In C erhalten Chlor + Jodsilber 50,023 davon abgezogen Jodsilber (siehe D) 0,309

bleiben 49,714 p. C. Chlorsilber,
gleich 12,294 p. C. Chlor.

F. Bestimmung der Alkalien.

Das Salz wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht und damit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Chlorbaryum, dann mit Barytkrystallen versetzt, bis alkalisch. Aus dem Filtrat wurde durch kohlensaures Ammon Baryt und Kalk gefällt, dann eingedampft und geglüht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, durch Zusatz von kohlensaurem Ammon die letzte Spur Baryt abgeschieden, filtrirt, abgedampft, geglüht und gewogen. —

Im Rückstande wurde das Kali mittelst Platinchlorids bestimmt.

Erhalten: Chlornatrium + Chlorkalium

73,783 }
73,391 } Mittel 73,587 p. C.

Ferner Chlorkalium: 1,112 p. C. gleich 0,7024 p. C. Kali.

Zieht man das Chlorkalium ab von den gesammten Chloralkalimetallen, so bleiben für Chlornatrium 72,475 p. C. gleich 38,419 p. C. Natron.

G. Bestimmung der Kohlensäure.

Dieselbe wurde in dem von Will und mir angegebenen pparate ausgeführt.

Erhalten im Mittel: 17,98 p. C.

H. Wasserbestimmung.

Die Substanz lieferte bei 100° getrocknet 25,78 und 5,83 p. C. Wasser, Mittel: 25,800 p. C.

J. Zusammenstellung des direkt Gefundenen.

	p. C.
Kohlensäure	17,980
Natron	38,419
Kali	0,702
Chlor	12,294
Jod	0,168
Schwefelsäure	5,734
Magnesia	0,053
Kalk	0,240
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,048
Phosphorsaurer Kalk	0,054
Kieselsäure	0,236
Huminsäure	1,020
Wasser	25,800
Brom, Lithion, Harz, eigenthümliches, nach Benzoë riechend, Quellsäure, Quellsatzsäure	Spuren
	102,748

Davon geht ab Sauerstoff:

für Chlor	2,775	
für Jod	0,011	
		2,786
		99,962.

K. Berechnung.

0,240 Kalk binden 0,188 Kohlensäure zu 0,428 kohlensaurem Kalk.

0,053 Magnesia binden 0,056 Kohlensäure zu 0,109 kohlensaurer Magnesia.

0,702 Kali binden 0,596 Schwefelsäure zu 1,298 schwefelsaurem Kali.

3,976 Natron binden 5,139 Schwefelsäure zu 9,114 schwefelsaurem Natron.

5,734.

0,168 Jod bindet 0,0303 Natrium (gleich 0,041 Natron) zu 0,198 Jodnatrium.

12,294 Chlor bindet 7,965 Natrium (gleich 10,739 Natron) zu 20,259 Chlornatrium.

0,236 Kieselsäure binden 0,239 Natron zu 0,475 kieselsaurem Natron.

1,020 Huminsäure bindet 0,090 Natron zu 1,110 huminsaurem Natron.

Gesammtnatron		38,419
Davon entspricht dem Chlor	10,739	
Davon entspricht dem Jod	0,041	
Davon bindet Schwefelsäure	3,976	
Davon bindet Kieselsäure	0,239	
Davon bindet Huminsäure	0,090	
		15,085
	Rest	23,334 Natron,

welche binden Kohlensäure 16,581 zu 39,915 kohlensaurem Natron.

Gesammtkohlensäure		17,980
An Kalk gebundene	0,188	
An Magnesia gebundene	0,056	
An Natron gebundene	16,581	
		16,825
	Rest	1,155,

welche binden 5,589 neutrales kohlensaures Natron zu 6,743 anderthalb kohlensaurem Natron. 39,15 kohlensaures Natron — 5,588 bleiben 34,327 neutrales kohlensaures Natron.

L. *Zusammenstellung des durch Berechnung sich Ergebenden*)*.

I. In Wasser lösliche Bestandtheile.

Schwefelsaures Kali	1,298	
Schwefelsaures Natron	9,113	
Kohlensaures Natron, neutrales	34,327	
Kohlensaures Natron, anderthalb	6,743	
Chlornatrium	20,259	
Jodnatrium	0,198	
Kieselsaures Natron	4,475	
Huminsaures Natron	1,110	
Bromnatrium, Chlorlithium, Quell- und Quellsatzsäure	Spuren	
		73,523

II. In Wasser unlösliche Bestandtheile.

Kohlensaurer Kalk	0,428	
Kohlensaure Magnesia	0,109	
Phosphorsaurer Kalk	0,054	
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,048	
Harz, eigenthümliches, nach Benzoë riechend	Spur	
		0,639
Wasser		25,800
		99,962.

Man sieht aus diesen Ergebnissen der Analyse, dass sich in den geeigneten Fällen kräftige Heilwirkungen des Krankenheiler Salzes mit Recht erwarten lassen. —

*) Alle Salze sind wasserfrei berechnet.

IX.
Analyse der Asche des Samens der Kolbenhirse.

Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius zu Wiesbaden von

R. Wildenstein.

Die zur Analyse verwendete Hirse war auf dem Hofgute Geisberg bei Wiesbaden, somit auf einem aus der Verwitterung des Taunusschiefers hervorgegangenen Boden gebaut.

1. *Bestimmung des Aschengehalts.*

7,8942 Grm. lufttrockne Hirse hinterliessen 0,2631 Asche = 3,332 p. C.

2. *Analyse der Asche.*

Die Asche wurde durch anhaltendes mässiges Erhitzen in einem liegenden Tiegel dargestellt, die Analyse im Allgemeinen nach der Fresenius-Will'schen Methode ausgeführt. Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah in folgender Weise.

Die von der Kieselsäure befreite salzsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, alsdann essigsaures Natron im Ueberschusse zugefügt. Das sich abscheidende phosphorsaure Eisenoxyd wurde abfiltrirt, alsdann der Kalk durch oxalsaures Ammon aus der durch Essigsäure sauren Flüssigkeit gefällt. Das Filtrat wurde nunmehr mit Ammon übersättigt, und so alle Magnesia in Verbindung mit einem Theile der vorhandenen Phosphorsäure niedergeschlagen. Die Ausfällung des Restes der letzteren geschah alsdann durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

3,548 Grm. Asche gaben:

1,5988 Kieselsäure, gleich 45,062 p. C. wovon 5,524 p. C. n heisser Natronlauge löslich, der Rest unlöslich war.

0,0494 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, gleich 1,392 p. C.

0,0656 Grm. kohlensauren Kalk, gleich 1,037 p. C.

0,89263 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 9,217 p. C. Magnesia gleich Phosphorsäure 15,945%

0,6667 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gleich Phosphorsäure 11,905%

Summa 27,850%

0,0104 Grm. schwefelsauren Baryt, gleich 0,099% Schwefelsäure

0,8018 Grm. Chlorkalium gleich 14,277 p. C. Kali.

0,02567 Kohle, gleich 0,783 p. C.

12,650 Grm. gaben 0,0515 Chlorsilber, gleich 0,100 Chlor.

Die Asche besteht demnach in 100 Theilen aus:

Kieselsäure, in Natronlauge löslicher	5,524	45,062
" " " unlöslicher	39,538	
Phosphorsäure		28,643
Schwefelsäure		0,099
Eisenoxyd		0,599
Magnesia		9,217
Kalk		1,037
Chlorkalium		0,208
Kali		14,147
Kohle		0,783
Manganoxydoxydul		Spuren
		99,795.

3. *Schwefelgehalt des Hirsesamens.*

Da sich aus der Analyse der Asche ein richtiger Schluss auf den Schwefelgehalt der Substanz nicht machen lässt, so wurde eine besondere Bestimmung des Schwefels vorgenommen. Der Hirsesamen wurde zu dem Behufe mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali bis zu völliger Zerstörung gekocht, und in der filtrirten Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Baryt gefällt.

8,5730 Grm. lufttrockner Hirse lieferten

0,0128 Grm. schwefelsauren Baryt, gleich

0,00175 Grm. Schwefel.

Somit enthält die Hirse 0,0204 p. C. Schwefel.

$2\overset{\prime}{\mathrm{Pb}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ ist in $(\overset{\prime}{\mathrm{Cu}} + 2\overset{\prime}{\mathrm{Pb}})_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$. Es bildet nun nicht mehr wie früher ein Doppelsalz, sondern ein einfaches Salz, und erscheint als eine Verbindung von 1 At. Cuproplumbit mit 1 At. Schwefelantimon. Diese Formel stimmt aber in Rücksicht der Atomenzahl ganz mit der des dunklen Rothgültigerzes $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ überein und unterscheidet sich nur dadurch von ihr, dass sie statt 3 Atome Silber ein Doppelatom Kupfer und 2 Atome Blei enthält. Der Bournonit wäre also rücksichtlich der Zusammensetzung ein Rothgültigerz, bei welchem das Silber durch Blei und Kupfer ersetzt ist.

Die Form des Bournonits ist freilich von der des Rothgültigerzes ganz verschieden; sie ist 1- und 1-axig, während die des Rothgültigerzes rhomboëdrisch ist. Aber hier tritt der merkwürdige Umstand ein, dass während die Form des Rothgültigerzes, wie bekannt, sehr nahe übereinkommt mit der des Kalkspathes, die des Bournonit's in einem eben so nahen Verhältniss zum Arragonit steht, so dass also auch durch die Form bewiesen wird, dass Rothgültigerz und Bournonit sich gegeneinander wie zwei heteromorphe Körper, wie Kalkspath und Arragonit, verhalten. Dieses Verhältniss, in dem der Bournonit zum Arragonit in Rücksicht der Form steht, ist bisher ganz übersehen worden, und es ist daher nöthig, es noch etwas näher auseinander zu setzen. Der Verfasser hat daher in dem Folgenden die dreierlei Prismen, die vertikalen, Längs- und Querprismen, welche beim Arragonit, Weissbleierz und Bournonit beobachtet sind, mit den Winkeln, wie sie in Mohs Mineralogie angeführt sind, nebeneinandergestellt, das mit dem Arragonit isomorphe Weissbleierz aber noch hinzugefügt, weil bei diesem noch einige Prismen vorkommen, die beim Arragonit nicht beobachtet sind.

	Arragonit.	Weissbleierz.	Bournonit.
kale. Prismen			
$b : \infty c$		(130° 48′)**)	p = 129° 9′
$b : \infty c$	M = 116° 16′	M = 117 13	t = 115 16*)
$b : \infty c$		(95 2)	o = 92 52
$b : \infty c$		e = 57 17	b^5 = 56 6***)
;sprismen			
$z : 2b : c$	l = 140° 23′	s = 140° 15′	
$z : \frac{4}{3}b : c$			f = 123° 51′****)
$z : b : c$	k = 108 27	P = 108 16	
$z : \frac{2}{3}b : c$	l = 85 33		d = 86 20
$z : \frac{1}{2}b : c$	i = 69 31	u = 69 20	
$z : \frac{1}{3}b : c$	m = 49 39	x = 49 30	e = 50 15
$z : \frac{1}{4}b : c$		z = 38 9	
$z : \frac{1}{5}b : c$	e = 31 2		
$z : \frac{1}{6}b : c$	q = 26 3		
rprismen			
$: \infty b : c$		y = 118° 42′	
$\infty b : c$		(96 44)	n = 96° 31′
$: \infty b : c$	81° 33′*)	(80 18)	

Wenn somit hieraus hervorgeht, dass sich der Bournonit Rothgültigerze verhält, wie der Arragonit zum Kalkspath, damit noch keineswegs gesagt, dass Bournonit mit Arra- und Kalkspath mit Rothgültigerz isomorph sind. Dazu ist Zusammensetzung zu verschieden, und eben so wenig er- sie sich gegenseitig in der Zusammensetzung anderer Sub- n. Auch sind es nicht die ersten Substanzen, die mit dem path und Arragonit Aehnlichkeit in der Form bei verschie- Zusammensetzung haben, denn das salpetersaure Natron las salpetersaure Kali stehen zu diesen in demselben Ver- ss. Das erstere krystallisirt gewöhnlich wie Kalkspath, das

Dieses Prisma ist bei Mohs ohne Buchstaben angeführt.

) Die Prismen, zu welchen die eingeklammerten Winkel gehören, eim Weissbleierze bisher noch nicht beobachtet.

*) b^5 wird von Phillips angegeben.

**) In Mohs Mineralogie Th. 2. S. 531 ist der Complementswinkel hrt, und irrthümlich 54° 48′ statt 56° 9′ angegeben, welcher letz- othwendig folgen muss, wenn der Winkel von d richtig ist. Bei legenheit mag auch bemerkt werden, dass bei den Winkeln des enoctaëders y der Seitenkantenwinkel irrthümlich zu 115° 2′ statt ° 2′ angegeben ist.

letztere wie Arragonit, doch kann dieses auch, wie Frankenheim gezeigt hat, in der Form des Kalkspaths erhalten werden.

Es haben also Substanzen von folgenden verschiedenen Zusammensetzungsformeln die Formen

des Kalkspaths:	des Arragonits:
$\dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{C}}$	$\dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{C}}$ *)
$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$	$\dot{\mathrm{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$
$\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\bar{\mathrm{Sb}}}$	$(\overset{\prime}{\bar{\mathrm{Cu}}}+2\overset{\prime}{\mathrm{Pb}})_3\overset{\prime\prime\prime}{\bar{\mathrm{Sb}}}$.

Die Zahl der Fälle, wo bei verschiedener Atomenzahl eine gleiche Form vorkommt, mehren sich demnach immer mehr und mehr; wenn auch einige unter ihnen die Möglichkeit zeigen, durch Aenderung des Atomengewichts eine gleiche Atomenzahl herzustellen, so scheint diess bei anderen durchaus unausführbar; dennoch scheint die Häufigkeit dieser Fälle zu zeigen, dass sie nicht ein Werk des Zufalls sind, und sie werden uns nöthigen, die Lehre der Isomorphie aus einem höheren Gesichtspunkt zu betrachten, der uns aber jetzt noch ganz verborgen ist.

XII.

Ueber die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle, namentlich des Wismuths.

Von

G. Rose.

(Berichte der Berl. Academie.)

Bekanntlich lassen sich die Krystallformen sämmtlicher Metalle aus drei Formen ableiten, nämlich dem regulären Octaëder, einem Rhomboëder von 86—88°, und einem Quadratoctaëder von 105° 47′ (in den Endkanten). Zu den octaëdrischen Me-

*) Wobei $\dot{\mathrm{R}}$ alle die bekannten mit der Kalkerde isomorphen Basen bedeuten.

tallen gehören Gold, Silber, Kupfer, Blei; zu den rhomboëdrischen Antimon, Arsenik, Tellur; zu den quadratoctaëdrischen, so viel man bis jetzt weiss, nur das Zinn, bei welchem diess von Miller nachgewiesen ist. Das Wismuth wurde bisher zu den regulären Metallen gerechnet; diess ist ein Irrthum, der Verf. hat gefunden, dass es rhomboëdrisch sei, und zu derselben Gruppe gehöre wie Arsenik, Antimon und Tellur; und dieser Umstand hat ihm Veranlassung gegeben, nicht allein die Formen des Wismuths genauer zu untersuchen, sondern auch die aller übrigen rhomboëdrischen Metalle, um sie mit denen des Wismuths vergleichen zu können.

1. *Antimon.* Der Verf. untersuchte sowohl die durch Schmelzung dargestellten künstlichen als auch die natürlichen Krystalle. Von ersteren erhielt er durch Güte des Herrn Dr. Elsner, der sie dargestellt hatte, Präparate mit eine halbe bis eine ganze Linie grossen Krystallen. Sie hatten alle die Form des Hauptrhomboëders, *R*, wie dies immer der Fall ist, wenn die Krystalle auf diese Weise dargestellt werden, waren aber öfter sehr vielfach in paralleler Stellung so zusammengruppirt, dass dadurch Formen entstanden, die den gestrickten Formen des regulären Systems entsprechen. Die Krystalle, obgleich nur klein und nicht sehr glänzend, konnten indess doch noch mit dem Mitscherlich'schen Reflexionsgoniometer gemessen werden. Der Verf. fand den Endkanten-Winkel nach einem Mittel von 6 Messungen, wovon die grösste Abweichung 2,17′ betrug, 87° 35,3′, wonach die Hauptaxe den Werth 1,3068 erhält. Der gefundene Winkel weicht nicht sehr von dem Winkel 87° 39′ ab, der sich aus den von Mohs beim natürlichen Antimon angestellten Messungen ableiten lässt, dagegen etwas mehr von dem Winkel von 87° 28′, den Marx bei den künstlichen Krystallen gefunden hat. Die Krystalle sind sehr vollkommen nach der geraden Endfläche, weniger nach den Endkanten spaltbar.

Die natürlichen Krystalle sind aus derselben Grundform ableitbar, sind aber complicirter. Mohs hatte nur die Winkel der Spaltungsflächen der grosskörnigen Zusammensetzungsstücke von Chalanches gemessen; er beobachtete noch ausser den angegebenen Spaltungsrichtungen andere unvollkommnere nach den Flächen des ersteren spitzeren Rhomboëders 2r′ und dem

zweiten sechsseitigen Prisma. In der neuern Zeit sind in den Andreasberger Gängen sehr complicirte Krystalle vorgekommen, von denen Hr. Fr. A. Römer in Clausthal die Güte hatte, dem Verf. einige für die Untersuchung zu schicken. Der interessanteste Krystall war eine regelmässige Verwachsung von 6 Individuen, deren jedes eine Combination des Hauptrhomboëders *R* mit dem zweiten stumpfern Rhomboëder $\frac{1}{4}r$ und der geraden Endfläche *c* ist; die Flächen der ersteren gehen bis zu den Seitenkanten des Hauptoctaëders, die Endflächen sind nur klein. Zwei solche Krystalle sind nach dem bei dem Rothgültigerze herrschenden Zwillingsgesetze mit einander verwachsen; sie haben eine Endkante in gleicher Lage und sind mit einer auf dieser rechtwinkligen Fläche verbunden; an die zwei freien Endkanten beider Rhomboëder sind auf gleiche Weise 2 andere Rhomboëder angewachsen, so dass also in die Ebene, worin zwei Rhomboëderflächen *R* der beiden ersten Individuen fallen, zugleich zwei Rhomboëderflächen von noch zwei andern Individuen fallen und diese Ebene also von den Hauptrhomboëderflächen von 4 Individuen eingenommen wird. Die Grenzen derselben gegen einander sind durch kleine Furchen oder Linien bezeichnet und durch diese wird die Zwillingsbildung verrathen. Sonst sind die Winkel nicht mit Genauigkeit zu bestimmen, da die Flächen von $\frac{1}{4}r$ parallel der Combinationskante mit *R* gestreift und die Flächen *c* nur klein sind.

Die früher vorgekommenen Krystalle, wie sie sich in der hiesigen Königlichen Sammlung befinden, sind gewöhnlich nur Verwachsungen von 4 Individuen, entweder von der Art wie gewöhnlich beim Rothgültigerz, so dass an die drei Endkanten eines mittleren Rhomboëders 3 andere Individuen angewachsen sind, oder die Verwachsung ist ringförmig und die Individuen haben alle eine Fläche von *R* in gleicher Lage. Da bei dieser Gruppirung diese gemeinschaftliche Fläche *R* nur klein, die Flächen *c* dagegen gross sind, so bilden diese Flächen eine vierflächige Zuspitzung und die Gruppirung hat das Ansehn von einem aufgewachsenen regulären Octaëder.

2. *Arsenik*. Von diesem Metalle konnte der Verf. nur künstliche durch Sublimation dargestellte Krystalle messen. Die Krystalle sind tafelartige Combinationen von *R* mit der geraden Endfläche, zuweilen auch noch mit $\frac{4}{2}r'$, und haben 1—3 Linien

Durchmesser; parallel der Endfläche sind sie überaus vollkommen und geradflächig spaltbar, noch vollkommner als Antimon, nach $\frac{1}{2}r'$ dagegen, ebenso wie Antimon in dieser Richtung, unvollkommen und mit gestreiften Flächen spaltbar. Gewöhnlich sind sie, nach demselben Gesetze wie das Antimon zwillingsartig verbunden, nur sind die Krystalle bald mit einer Fläche von $\frac{1}{2}r'$, bald mit einer darauf rechtwinkligen Fläche verbunden, und also nur an einander gewachsen; in anderen Fällen sind sie auch durcheinander gewachsen.

Die Krystalle sind alle schwärzlichgrau angelaufen, dessenungeachtet aber noch, wenn auch nicht mit grosser Genauigkeit messbar. Da aber die Krystalle so vollkommen nach der Endfläche spaltbar und gewöhnlich zwillingsartig verwachsen sind, so hat man durch Messung der Spaltungsflächen beider Individuen am Zwilling ein Mittel, die Krystalle mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Der Verf. fand jenen Winkel nach einem Mittel von 9 Messungen, wovon die grösste Abweichung nur 1,38′ betrug, 77° 0,78′. Hiernach berechnet sich der Winkel in der Endkante von *R* zu 85° 4′ und der Werth der Hauptaxe zu 1,4025. Breithaupt hatte schon früher die Winkel des Arseniks gemessen. Er giebt den Winkel in der Endkante von *R* zu 85° 26′ an.

3. *Tellur*. Das gediegene Tellur kommt zu Facebay bei Zalathna in Siebenbürgen in den Drusenräumen von Quarz in Krystallen vor, die zwar nur äusserst klein, aber bei dem starken Glanze und der Glätte der Flächen noch recht scharf bestimmbar sind. Die Krystalle sind prismatisch, und stellen Combinationen des ersten sechsseitigen Prisma mit dem Hauptrhomboëder *R*, dem Gegenrhomboëder *r* und der geraden Endfläche *c* dar; bei der Kleinheit dieser Krystalle, so wie auch der geringen Grösse der Zusammensetzungsstücke der derben Massen, in welchen das Tellur gewöhnlich vorkommt, waren die Spaltungsflächen nicht zu beobachten. Die Neigung von *R* zur Seitenfläche fand der Verf. nach einem Mittel von 10 Messungen, wobei die grösste Abweichung 1,4′ betrug 146° 55,6′. Hiernach beträgt der Winkel von *R* in der Entkante 86° 57′, und der Werth für die Hauptaxe wird 1,3298.

W. Phillips, der den vom Verf. gemessenen Winkel schon früher bestimmt hat, giebt ihn von 147° 36′ an.

Künstlich kann man durch Schmelzung das Tellur sehr leicht wie das Antimon krystallisirt erhalten. Der Verf. verdankt dem verstorbenen Bergrath Wehrle in Schemnitz deutliche Krystalle der Art; sie hatten genau die Form und Grösse der künstlich dargestellten Antimonkystalle, doch waren ihre Flächen weniger glänzend, daher die Messung nicht genau sein konnte. Sie gab für den Endkantenwinkel 85—86°, so dass daraus doch hervorgeht, dass die Grundform bei den künstlichen und natürlichen Krystallen des Tellurs dieselbe ist. Bei diesen künstlichen Krystallen, da sie grösser waren wie die natürlichen, konnten aber Spaltungsflächen deutlich wahrgenommen werden; doch wurden sie nur parallel den Flächen des sechsseitigen Prisma und der geraden Endfläche wahrgenommen, so dass sich also das Tellur hierin verschieden von dem Antimon und Arsenik verhält. Die erstern sind sehr deutlich, die parallel der Endfläche ist nur unvollkommen. Ob sich auch eine Spaltbarkeit nach $\frac{1}{2}r'$ findet, konnte der Verf. nicht entscheiden.

4. *Wismuth.* Das Wismuth kommt in der Natur nicht deutlich krystallisirt vor, doch öfter derb mit grobkörnigen, in mehreren Richtungen deutlich spaltbaren Zusammensetzungsstücken. Die Spaltungsflächen gehen darin parallel der geraden Endfläche, und parallel $\frac{1}{2}r'$ und $2r'$; die Spaltbarkeit nach der erstern Fläche ist eben so vollkommen; aber die Spaltungsfläche selbst auch eben so wenig glattflächig wie beim gediegenen Antimon, die Spaltbarkeit nach $2r'$ ist etwas unvollkommner als nach *c*, doch viel deutlicher als nach $\frac{1}{2}r'$ und auch deutlicher als nach $\frac{1}{2}r'$ beim Antimon.

Durch Schmelzen kann man, wie Quesneville gezeigt hat, das Wismuth in sehr grossen und schönen Krystallen darstellen, die oft Zoll-Grösse haben, wenn gleich ihre Flächen nicht sehr glattflächig sind und gewöhnlich trichterartige Vertiefungen zeigen. Sie sind immer nur das einfache Hauptrhomboëder, wie die künstlichen Krystalle des Antimons und Tellurs; zuweilen in der Richtung einer Endkante verlängert. In diesem Falle sind sie aber gewöhnlich Zwillingskrystalle; die Individuen sind, wie bei allen rhomboëdrischen Metallen, mit $\frac{1}{2}r'$ verbunden und erscheinen nun als rhombische Prismen von ungefähr 87—88°, die an den Enden mit einer flachen Zuschärfung von ungefähr 173° versehen sind.

Die Spaltbarkeit ist bei diesen künstlichen Krystallen wie bei den natürlichen; da die Krystalle wohl gross, aber nicht recht glattflächig sind, so hält es schwer solche zu finden, die sich zu einer nur etwas genauen Messung eignen. Dies gelingt auch nur bei den kleinern, und hier fand der Verf. den Winkel in der Seitenkante nach einem Mittel von 5 Messungen, wobei die grösste Abweichung aber schon bis zu 1,85′ stieg, 92° 20,3. Hiernach beträgt aber der Winkel in der Endkante 87° 39,7′, die flache Zuschärfung an dem Zwillingskrystall, welche von einer Fläche von *R* des einen Individuums und einer Fläche von *R* des anderen Individuums gebildet wird, 173° 16′, und der Werth der Axe wird 1,3035.

Früher hielt man diese Krystalle für Hexaëder, und die Spaltungsflächen nach der geraden Endfläche und dem ersten spitzern Rhomboëder $2r'$ für einander gleich und für Spaltungsflächen nach dem regulären Octaëder. Auch sind diese Winkel weder untereinander, noch von denen des regulären Octaëders sehr verschieden; denn die Winkel der Spaltungsflächen des Wismuths von $2r'$ gegen *c* betragen 198° 23′, von $2r'$ gegen $2r'$ in den Seitenkanten 110° 33′, des regulären Octaëders 109° 28′; ebenso weichen die Winkel von *R* von denen des Hexaëders auch nur wenig ab; daher eine Verwechselung ohne Messung der Krystalle wohl möglich war. Der ausspringende Winkel der Zwillingskrystalle, der auch den Verf. erst aufmerksam machte, war übersehen.

5. u. 6. ***Iridium*** und ***Osmium***. Iridium kommt mit Osmium in der Natur in mehreren und, wie es scheint, stets bestimmten Verhältnissen mit einander verbunden war. Man kennt durch die Analysen von Berzelius Verbindungen von 2 Atomen Iridium mit 1, 3 und 4 Atomen Osmium. Alle diese Verbindungen haben aber, wie der Verf. bei einer früheren Gelegenheit gezeigt hat, ein und dieselbe Krystallform, woraus sich ergiebt, dass auch das reine Iridium und das reine Osmium dieselbe Form wie die in der Natur vorkommenden Verbindungen von Iridium und Osmium haben müssen.

Das Osmium-Iridium findet sich in der Natur in regulären sechsseitigen Tafeln, zuweilen mit abgestumpften Endkanten, welches die Flächen von einem Hexagondodecaëder sind. Die Winkel desselben in den Endkanten betragen 127° 36′, in den Sei-

tenkanten 124°. Hiernach sind die Endkanten dieses Hexagondodecaëders gegen die Axe unter einem Winkel von 31° 33′ geneigt und die abwechselnden Endkanten würden von einem ebenso geneigten Rhomboëder abgestumpft werden, das von dem Rhomboëder des Arseniks, dessen Flächen unter einem Winkel von 31° 42′ gegen die Axe geneigt sind, nur wenig verschieden ist. Man kann daher ein Rhomboëder, ähnlich wie es bei den rhomboëdrischen Metallen vorkommt, als Grundform des Osmiums und Iridiums betrachten, von welchem das vorkommende Hexagondodecaëder nur eine abgeleitete Form ist. Die Winkel der Endkanten dieses Rhomboëders betragen nach den bei dem Hexagondodecaëder gefundenen Winkeln 84° 52′, die Axe erhält hiernach den Werth 1,4105, und der Ausdruck des Hexagondodecaëders wird ($\frac{3}{2}a:\frac{3}{4}a:\frac{3}{2}a:c$).

Die Krystalle sind nach der geraden Endfläche sehr vollkommen spaltbar, aber die Spaltungsflächen bei der grossen Härte des Osmium-Iridium immer nur schwer zu erhalten. Andere als diese Spaltungsflächen sind nicht beobachtet.

7. *Palladium*. Das Palladium ist von Zinken in kleinen fast mikroskopischen silberweissen sechsseitigen Tafeln auf Gold aufsitzend zu Tilkerode am Harz gefunden worden. Bei der Kleinheit der Krystalle haben die Winkel derselben nicht gemessen werden können, wahrscheinlich jedoch sind die Tafeln regulär und auch aus einem Rhomboëder, ähnlich denen der übrigen rhomboëdrischen Metalle abzuleiten, was indessen erst mit Gewissheit ausgemacht werden kann, wenn grössere Krystalle mit gegen die Axe geneigten Flächen gefunden werden.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass es 7 untereinander isomorphe rhomboëdrische Metalle giebt, die nach dem Zunehmen der Endkantenwinkel geordnet folgende sind:

Osmium	mit	einem	Rhomboëder	von	84°	52′
Iridium	,,	,,	,,	,,	84	52
Arsenik	,,	,,	,,	,,	85	4
Tellur	,,	,,	,,	,,	86	57
Antimon	,,	,,	,,	,,	87	35
Wismuth	,,	,,	,,	,,	87	40
Palladium	,,	,,	,,	,,	unbestimmt.	

Iridium und wahrscheinlich auch Palladium sind, wie der Verf. schon früher gezeigt, dimorph, indem sie auch in Hexaëdern vorkommen, und so möchten auch wohl alle übrigen rhomboëdrischen und octaëdrischen Metalle isodimorph sein.

Sehr merkwürdig ist aber die Uebereinstimmung dieser rhomboëdrischen Metalle in Rücksicht der Form mit gewissen Oxyden, die 3 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Basis enthalten, wie namentlich mit dem Eisenoxyd (Eisenglanz), dem Chromoxyd, der Thonerde (*Corund*) und dem Titaneisenerz (Eisenoxyd und Titanoxyd), und diese Uebereinstimmung wird noch grösser, als es auch unter diesen Oxyden solche giebt, deren Formen zum regulären Krystallisationssystem gehören, wie das Antimonoxyd, Telluroxyd und die arsenichte Säure. Man hat also auch bei diesen Oxyden dieselben 2 Reihen mit octaëdrischen und mit rhomboëdrischen Formen wie bei den Metallen, aber sonderbarer Weise gehören die Oxyde zur octaëdrischen Reihe, deren Metalle zur rhomboëdrischen Reihe gehören.

Was nun noch das Wismuth betrifft, so weist der Verf. nach, dass, wie es im einfachen Zustande mit dem Antimon isomorph, es auch in seiner Verbindung mit Schwefel, als Wismuthglanz, mit dem aus gleicher Atomenzahl bestehenden Schwefelantimon, dem Antimonglanz isomorph ist. Es ist schwer, messbare Krystalle von Wismuthglanz zu finden, doch kommen sie zu Gillebeck bei Drammen in Norwegen vor, und diese haben nach den Messungen des Verf. dieselbe Krystallform wie der Antimonglanz, was auch schon aus den Phillips'schen Messungen des künstlichen Schwefelwismuths hervorgeht. Für die übrigen Folgerungen, die der Verf. aus seinen Untersuchungen zieht, muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

XIII.
Ueber die quantitative Bestimmung des Arseniks.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Akademie.)

Die beste Methode, um die Arseniksäure aus ihren Auflösungen abzuscheiden, wenn man sie ihrer Menge nach bestimmen will, ist unstreitig die, welche Levol vorgeschlagen hat, sie als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Levol empfiehlt den getrockneten Niederschlag zu glühen, um ihn in $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{A}}s$ zu verwandeln, aus welcher Verbindung die Menge der Arseniksäure berechnet werden kann. Hierdurch aber erhält man ein ungenaues Resultat. Denn durch das Ammoniak wird bei erhöhter Temperatur Arseniksäure reducirt, wodurch man einen Verlust erhält, der um so bedeutender werden kann, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Man bestimmt das Gewicht des Niederschlags entweder auf die Weise, dass man ihn über Schwefelsäure, am besten im luftleeren Raume trocknet, oder ihn einer Temperatur von 100° C. aussetzt, bis er nichts mehr am Gewicht verliert. Im erstern Falle hat der Niederschlag die Zusammensetzung $\dot{M}g_2 + \dot{N}H_4 + \ddot{\ddot{A}}s + {}_{12}\dot{H}$, im letztern Falle $\dot{M}g_2 + \dot{N}H_4 + \ddot{\ddot{A}}s + \dot{H}$.

Wenn in einer Auflösung das Arsenik als arsenichte Säure enthalten ist, so muss diese in Arseniksäure verwandelt werden, wenn das Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmt werden soll. Es geschieht diess am besten vermittelst chlorsauren Kalis und Chlorwasserstoffsäure, wobei man aber eine starke und anhaltende Erhitzung vermeiden muss, weil durch diese Arsenik als Chlorarsenik verflüchtigt werden kann.

Auch wenn man aus einer Auflösung Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt hat, so erfährt man die Menge des Arseniks in demselben am besten auf die Weise, dass man, ohne sein Gewicht zu bestimmen, das Arsenik in demselben, vermittelst chlorsauren Kalis und Chlorwasserstoff-

säure in Arseniksäure verwandelt, und diese als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällt.

Ist in einer Auflösung das Arsenik als arsenichte Säure enthalten, so kann die Menge derselben nur sehr genau durch eine Goldchloridauflösung bestimmt werden, aus welcher durch die arsenichte Säure Gold reducirt wird, aus dessen Menge die der arsenichten Säure berechnet werden kann.

In den meisten in Wasser unlöslichen Salzen der Arseniksäure können die Basen von der Säure durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden. Dies glückt auch selbst bei arseniksauren Verbindungen, deren entsprechende phosphorsaure Salze auf diese Weise nicht vollständig zersetzt werden können, wie z. B. bei der arseniksauren Kalkerde. Aber diese Methode der Zersetzung ist wegen der Materie der Gefässe, die man anzuwenden gezwungen ist, nicht gut ausführbar, weil Platintiegel durch die Operation stark angegriffen werden und bei Anwendung von Porcellantiegeln Kieselsäure aufgelöst wird.

Durch dieselbe Methode, durch welche man am besten die Phosphorsäure von den starken Basen trennen kann, durch die vermittelst metallischen Quecksilbers und Salpetersäure (Siehe die folgende Abhandlung) kann auch die Trennung der Arseniksäure von denselben Basen bewerkstelligt werden. Aber in dem abgeschiedenen arseniksauren Quecksilberoxydul kann man, da es nicht mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden kann, ohne die Gefässe heftig anzugreifen, nicht gut die Menge der Arseniksäure bestimmen.

Was die Trennung des Arseniks vom Zinn betrifft, so kann sie am besten auf die Weise ausgeführt werden, dass man die Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, und diese in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, wodurch das Schwefelarsenik sich verflüchtigt, dessen Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit geleitet werden können, während das Schwefelzinn zurückbleibt. Nachdem die Versuche hierüber lange beendet waren, ersah der Verfasser, dass auch Ebelmen in neuerer Zeit eine ähnliche Methode der Trennung vorgeschlagen hat.

Die Trennung des Arseniks vom Antimon kann nach zwei Methoden bewerkstelligt werden. Die erste Methode ist wesentlich der ähnlich welche der Verfasser vor längerer Zeit vorgeschlagen hat, um Zinn vom Antimon zu trennen.

Man schmelzt die oxydirte Verbindung mit Natronhydrat, und behandelt die mit Wasser aufgeweichte Masse mit verdünntem Alkohol, mit welchem das antimonsaure Natron auch ausgewaschen wird und in welchem es unlöslich ist. — Die zweite Methode kann besonders angewandt werden, wenn beide Metalle als Säuren in einer Auflösung enthalten sind. Man setzt zu derselben Weinsteinsäure und Chlorammonium, und fällt die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia; die Antimonsäure bleibt aufgelöst, und kann aus der Auflösung, nachdem man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, als Schwefelantimon gefällt werden. Diese Methode kann auch angewandt werden, um einen Metallspiegel von Antimon von einem von Arsenik zu unterscheiden, wenn diese durch die Marsh'sche Methode erhalten worden sind.

Was die Trennung der arsenichten Säure von der Arseniksäure betrifft, so hat Levol vorgeschlagen, dieselbe auf die Weise auszuführen, dass man in der Auflösung beider Säuren die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia abscheidet. Sie gelingt aber sehr gut durch Goldchlorid, durch welches die Menge der arsenichten Säure bestimmt werden kann.

XIV.

Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und über die Trennung derselben von Basen.

Von

H. Rose *).

(Ber. der Berl. Akademie)

Man kennt bis jetzt keine Methode, durch welche man in einer complicirt zusammengesetzten Substanz die Phosphorsäure so trennen kann, dass man nach Abscheidung derselben die übrigen Bestandtheile leicht und sicher auf ähnliche Weise be-

*) Vergl. d. Journ. Bd. XLVIII, S. 252.

stimmen kann, wie dies z. B. nach Abscheidung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure der Fall ist, wenn diese auch mit sehr vielen Basen und auch mit andern Säuren verbunden sind.

Es war daher der Hauptzweck des Verfassers, als er anfing sich mit der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure gründlich zu beschäftigen, eine Methode aufzufinden, durch welche man in Mengungen von phosphorsauren Salzen, die jedwede Modification der Phosphorsäure enthalten, diese Säure so abscheiden kann, dass sie nicht nur mit grosser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmt werden kann, sondern dass man nach Abscheidung derselben auch die Basen genau, leicht, und ohne durch die Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu untersuchen im Stande ist.

Nach vielen vergeblichen Versuchen hat der Verfasser endlich nach langer Erfahrung folgende Methode als die zweckmässigste befunden:

Man löst die phosphorsaure Verbindung oder die Mengung mehrerer phosphorsaurer Verbindungen in Salpetersäure auf, setzt zur Auflösung metallisches Quecksilber und zwar so viel, dass ein Theil desselben von der freien Säure unaufgelöst bleibt, und dampft das Ganze in einer Porcellanschale im Wasserbade bis zur Trockniss ab. Riecht die trockne Masse in der Wärme noch nach freier Salpetersäure, so befeuchtet man sie mit Wasser, und trocknet sie wiederum im Wasserbade. Sie wird darauf mit Wasser übergossen, und das Ungelöste auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt. Der Rückstand wird mit Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

In der abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen an Salpetersäure gebunden, nebst vielem aufgelösten salpetersauren Quecksilberoxydul, auch mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd enthalten. Man kann entweder zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzen, darauf ohne das Quecksilberchlorür abzufiltriren, Ammoniak, wodurch ein schwarzer Niederschlag entsteht, und dann die Basen nach bekannten Methoden bestimmen, oder man kann auch die Lösung

in einer Platinschale zur Trockniss abdampfen, und den erhaltenen Rückstand in Platintiegel glühen, worauf man die Basen in Chlorwasserstoffsäure löst, und ferner untersucht.

Der im Wasser unlösliche Rückstand enthält die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul nebst metallischem Quecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Er wird gut getrocknet, in einen Platintiegel geschüttet, und darin mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron gemengt. Besser als reines kohlensaures Natron wendet man ein nach gleichen Atomgewichten bereitetes Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron an. Der Tiegel wird zuerst einige Zeit, ungefähr eine halbe Stunde, unter einem Rauchfange so mässig erhitzt, dass er nicht zum Glühen kommt, und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigen sich das metallische Quecksilber und die Quecksilbersalze mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Dann giebt man eine starke Hitze, und bringt den Inhalt des Tiegels zum Schmelzen. Die geschmolzene Masse löst sich vollständig im Wasser auf, wenn in der zu untersuchenden Verbindung nicht Eisenoxyd enthalten war. Man übersättigt die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Nach der beschriebenen Methode können alle phosphorsauren Verbindungen, welche starke Basen enthalten, vollkommen so zerlegt werden, dass man alle Basen frei von jeder Spur von Phosphorsäure auf der einen Seite erhält, während man andrerseits die Phosphorsäure frei von jeder Spur der mit ihr verbunden gewesenen Basen gewinnt, was nach keiner andern Methode möglich ist. Alle Basen bilden mit der Salpetersäure auflösliche neutrale Salze, und können daher vollkommen von dem unlöslichen phosphorsauren Quecksilberoxydul durch Wasser geschieden werden.

Nur die ganz schwachen Basen müssen, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind, einer modificirten Behandlung unterworfen werden. Es sind in dieser Hinsicht besonders nur phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde zu berücksichtigen. Werden die Basen dieser Verbindungen mit Salpetersäure verbunden, so können diese salpetersauren Salze nicht im

Wasserbade abgedampft werden, ohne einen Theil ihrer Säure zu verlieren, und zum grössten Theile unlöslich im Wasser zu werden. Die Modification, welche die Methode der Zerlegung bei Anwesenheit von Eisenoxyd erleiden muss, ist keine bedeutende; bei Gegenwart von Thonerde ist sie weit bedeutender.

Wenn man die phosphorsauren Verbindungen, in denen Eisen enthalten ist, nach der beschriebenen Methode mit Salpetersäure und Quecksilber abgedampft hat, so bleibt bei Behandlung des trocknen Rückstands mit Wasser der grösste Theil des Eisenoxyds ungelöst mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul gemengt, und nur ein kleiner Theil löst sich mit den salpetersauren Basen auf. Man filtrirt und wäscht auf die gewöhnliche Weise aus, bestimmt in der Auflösung das Eisenoxyd mit den andern Basen, und schmelzt das Ungelöste mit kohlensaurem Alkali. Bei der Behandlung der geschmolznen Masse mit Wasser bleibt Eisenoxyd, das ganz frei von Phosphorsäure ist, ungelöst zurück, während sich die ganze Menge der Phosphorsäure in Verbindung mit dem Alkali auflöst.

Da die phosphorsaure Thonerde nicht durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden kann, so muss man beim Glühen Kieselsäure hinzufügen, um die Trennung auf die bekannte Weise zu bewirken.

XV.

Analysen einiger Verbindungen des Goldes mit dem Silber.

Von

A. Levol.

(*Ann. de chim. et de phys. XXVII, 310.*)

Seit ungefähr zwanzig Jahren habe ich mit der grössten Genauigkeit eine grosse Anzahl Proben von gediegenem Gold untersucht, in welchen bekanntlich das Gold fast immer mit Silber verbunden vorkommt. Da die Frage, ob beide Metalle

darin in bestimmten Verhältnissen vorkommen, noch nicht hinreichend beantwortet ist, so scheint es mir nicht überflüssig zu sein, das Resultat dieser Analysen zu veröffentlichen, welche nur in kaufmännischem Interesse und folglich ohne alles wissenschaftliche Vorurtheil angestellt wurden.

Zusammensetzung.

Erste Analyse.	Analyse *).		Theorie **).
Goldstaub vom Senegal	Gold 845,0 Silber 153,0 Kupfer 2,0	Gold 847 Silber 153	Au_6 846 Ag 154
Zweite Analyse.			
Gold in Blättchen vom Senegal	Gold 868,0 Silber 118,0 Kupfer 9,0	Gold 876 Silber 124	Au_8 880 Ag 120
Dritte Analyse.			
Gold, als feiner Staub aus Nordamerika	Gold 910,0 Silber 87,0 Kupfer 3,0	Gold 913 Silber 87	Au_{12} 916 Ag 84
Vierte Analyse.			
Ein Stückchen Gold aus Californien	Gold 927,0 Silber 69,0 Kupfer 4,0	Gold 941 Silber 59	Au_{14} 927 Ag 73
Fünfte Analyse.			
Gold vom Senegal in kleinen unregelmässigen Körnern	Gold 946,0 Silber 58,5 Platin 1,5	Gold 941 Silber 59	Au_{18} 942 Ag 58
Sechste Analyse.			
Ein Stückchen Gold	Gold 983,0 Silber 17,0		Au_{58} 981 Ag 19.
Siebente Analyse.			

Eine Krone aus getriebenen Gold, welche in einem gallischen Sarge gefunden worden war, gab bei der Analyse dieselben Resultate wie die sechste Analyse. Boussingault führt ein Stück Gold aus Bacaramanga an, das sich dem genannten Stücke anzuschliessen scheint; er fand bei der Analyse

Gold	98
Silber	2
	100.

Die eben erwähnten verschiedenen Resultate waren, wie ich schon angeführt habe, im Laufe von zwanzig Jahren erhalten

*) Die erste bis fünfte Analyse wurden mit Gold angestellt, das vorher mit Borax geschmolzen worden war, die andere ohne vorherige Schmelzung.

**) Bei den Berechnungen wurde für das Aequivalent des Goldes die Zahl 1227,45 und für das Silber die Zahl 1349,01.

worden, ohne das ich Rücksicht darauf genommen hatte, ob ihre Zusammensetzung dem Gesetz der bestimmten Proportionen entsprach oder nicht. Als ich neuerdings sie in dieser Hinsicht berechnete, wurde ich von dem Grade der Annäherung überrascht. Dieser Umstand veranlasste mich eben so die Resultate von Versuchen zu berechnen, die ich vor einigen Jahren in der Absicht unternahm, die Erscheinung des Spratzens zu studiren. Aus diesen Versuchen, die ich *Annales de chim. et de phys. XV, 55* niedergelegt habe, folgt

1) dass, der allgemeinen Ansicht entgegen, jede Legirung von Silber und Gold, vorausgesetzt, dass darin das Gold nicht vorherrschend ist, spratzen kann;

2) dass der gespratzte Theil weniger reich an Gold als die zurückbleibende Masse ist.

Die Berechnung dieser Versuche führt zu folgenden Formeln.

	Gespratzter Theil.			Zurückbleibende Masse.		
	Analyse.		Formel.	Analyse.		Formel.
1. Legirung	Silber	902	$Ag_{17} = 903$	Silber	863	$Ag_{6} = 867$
	Gold	98	$Au_{2} = 97$	Gold	137	$Au = 133$
2. Legirung	Silber	962	$Ag_{24} = 963$	Silber	941	$Ag_{29} = 941$
	Gold	38	$Au = 37$	Gold	59	$Au_{2} = 59$
3. Legirung	Silber	958	$Ag_{22} = 958$	Silber	938	$Ag_{14} = 939$
	Gold	42	$Au = 42$	Gold	62	$Au = 61$
4. Legirung	Silber	951	$Ag_{18} = 951$	Silber	930	$Ag_{12} = 929$
	Gold	49	$Au = 49$	Gold	70	$Au = 71$

Die erste Reihe der Analysen in dieser Tabelle bestätigt die Annahme, dass Gold und Silber in bestimmten Verhältnissen in dem silberhaltigen Gold vorkommen; die zweite Reihe scheint zu beweisen, dass dasselbe auch bei dem goldhaltigen Silber der Fall ist. Man muss sich jedoch über gewisse Resultate dieser zweiten Reihe nicht täuschen. Aus leicht einzusehenden Gründen glaubte ich keine meiner Analysen verbergen zu müssen; es geht aber aus denselben hervor, dass das Gold einen so geringen Bestandtheil einiger dieser Legirungen ausmacht z. B. in dem gespratzten Theil der zweiten und dritten, dass bei einer Differenz von nur 4 Tausendstel, die Berechnung Formeln giebt, die einen Unterschied von zwei Aequivalenten Silber ausmachen. Um diese Ungewissheit aufzuklären, die übrigens nicht in derselben Stärke bei den anderen Analysen von goldhaltigem Silber zu bemerken ist, liess ich eine neue, an Gold

reichere Legirung spratzen; diese Legirung bestand ungefähr aus $\frac{3}{4}$ Silber und $\frac{1}{4}$ reinem Gold. Dieses Verhältniss das der Quartation, wurde absichtlich gewählt.

Das Resultat des Versuches war folgendes:

Gepratzter Theil.			Zurückbleibende Masse.		
Analyse.		Formel.	Analyse.		Formel.
Silber	778	$Ag_{18} = 781$	Silber	732	$Ag_5 = 733$
Gold	222	$Au_4 = 219$	Gold	268	$Au_2 = 267$

Es ist bekannt, dass zwölf Varietäten von silberhaltigem Golde, die Boussingault analysirte, von diesem Chemiker in sieben Arten eingetheilt wurden, die dem Gesetz der multiplen Proportionen entsprachen. Von meinen Analysen schliessen sich nur drei diesen sieben Arten an. Man hätte deshalb zwischen dem Golde und Silber eine unbegränzte Anzahl von Verbindungen nach Aequivalenten annehmen müssen, unter denen sich einige finden, die nach den Verhältnissen der bestimmten Proportionen nicht zusammengesetzt zu sein scheinen. Solche Verbindungen sind z. B.

$Ag_{58} + Ag$, $Ag_{17} + Au_2$; $Ag_{29} + Au_2$, $Ag_{18} + Au_4$.

Man muss aber nicht ausser Acht lassen, dass es sich hier um Gold und Silber, also um zwei isomorphe Körper handelt. Dies bestimmte mich, die drei letzten Formeln beizubehalten, die mit dem Resultate der Analyse besser stimmen als

$Ag_8 + Au$, $Ag_{14} + Au$, $Ag_3 + Au$*)

Aus diesen Resultaten so wie aus einigen anderen Betrachtungen scheint zu folgen, dass der Hauptcharakter des Isomorphismus nicht darin besteht, dass sich isomorphe Körper in allen nur möglichen Verhältnissen verbinden können, sondern vielmehr darin, dass diese Körper Verbindungen eingehen, die sich zwar ziemlich häufig von der gewöhnlichen Einfachheit bestimmten Verbindungen entfernen, nichts desto weniger aber atomistisch bleiben.

Wie dem auch sein möge, so scheint es doch durch zahlreiche Thatsachen festgestellt zu sein, das Gold und Silber sich in der Natur stets in solchen Verhältnissen verbunden finden, dass aus der Zusammensetzung eine Formel abgeleitet werden kann; dass ferner durch gewisse Einflüsse wie z. B. durch Spratzen

*) $Ag_8 + Au = \begin{cases} Ag & 898 \\ Au & 102 \end{cases}$ $Ag_{14} + Au = \begin{cases} Ag & 939 \\ Au & 61 \end{cases}$ $Ag_3 + Au = \begin{cases} Ag & 767 \\ Au & 233 \end{cases}$

in einer geschmolzenen goldhaltigen Silbermasse mehrere verschiedene Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen entstehen können.

XVI.
Ueber einige Erscheinungen bei der Färbung des Glases durch Metalloxyde.

Von
G. Bontemps.

(Phil. Magaz. XXXV, 439.)

Die Wiederherstellung der Glasmalerei und die Fabrikation des gefärbten Flintglases zuerst in Böhmen, und dann in allen Theilen Deutschlands, Frankreichs und Englands lenkte vorzüglich die Aufmerksamkeit der Glasfabrikanten vor ungefähr funfzehn Jahren auf die Färbung des Glases durch Metalloxyde. Die in den Lehrbüchern von Neri, Merret, Kunckel, Ferrand, Haudiquer de Blancourt angeführten Vorschriften geben häufig kein gutes Resultat, woraus man schloss, dass selbst die Erfinder nicht die Resultate erhalten hätten, die sie erhalten zu haben vorgeben. Die Wahrheit war aber, dass man nicht unter gleichen Bedingungen operirte. In allen Fällen haben alle diese Vorschriften nur einen empirischen Werth. Die Chemie der damaligen Zeit war keine Wissenschaft, sondern vielmehr eine ungeordnete Anhäufung von Thatsachen, die unter sich in keinem Zusammenhange standen; die Naturphilosophie war gleichfalls nicht im Stande, die beobachteten Erscheinungen zu erklären. In der neueren Zeit wurden die Metalloxyde und ihre verschiedenen Verbindungen mit den Säuren analysirt. Glas wurde beispielsweise als ein Salz mit einer oder mehreren Basen betrachtet, und bei der Färbung desselben durch Metalloxyde wurden allgemeine Principien aufgestellt. Man wies nach, dass ein Silicat des Kalis oder Natrons und Manganoxyduls violett, ein Silicat des Kalis oder Natrons und Kobaltoxyduls blau, ein Silicat des Kalis und Kupferoxydes blaugrün, ein Silicat des

Kalis und Kupferoxyduls roth, ein Silicat des Kalis und Goldoxyduls purpurroth sei u. s. w.

Solche Bemerkungen sind hinreichend für denjenigen, der sich mit oberflächlicher Kenntniss der Thatsachen begnügt. Geht man aber tiefer auf die Erscheinung bei der Färbung der Gläser durch Metalloxyde ein, so überzeugt man sich leicht, dass die Erklärung derselben unvollständig ist.

Wir betrachten nur einige der durch verschiedene Metalle hervorgebrachten Erscheinungen.

I. *Eisen.*

Es wird allgemein angenommen, dass Eisenoxyd dem Glase eine grünliche Farbe ertheile. Diese Farbe wird aber nur unter gewissen Umständen erzeugt.

Den Fabrikanten von Steingut, Porcellan und Töpfergeschirr ist wohl bekannt, dass Eisenoxyd die färbende Substanz des feinen Purpurrothes des in der Muffel gebrannten Emails ist. Wurde die Temperatur erhöht, so verliert das Email seine purpurrothe Farbe und nimmt eine orangerothe an. Man kann also drei Farben des Sonnenbildes durch Eisenoxyd erzeugen.

Wenn wir in einen Hafen, der geschmolzenes weisses Glas oder Flintglas enthält, ein Stückchen Eisen bringen, so fällt dasselbe vermöge seiner Schwere zu Boden; entfernen wir den Hafen aus dem Glasofen, so finden wir, dass das Eisen auf seiner Oberfläche zum Theil oxydirt ist, und dass das Glas eine orangegelbe Farbe angenommen hat. Auf diese Weise erklärt sich die gelbe Farbe, die durch Eisenoxyd bei der Fabrikation des künstlichen Aventuringlases hervorgebracht wird. Bekanntlich wird dieses Glas erzeugt, indem man weiches Glas, das grosse Mengen von Kupferoxyd und Eisenoxyd enthält, stark erhitzt; während des Erhitzens wird das Kupfer zu metallischen Krystallen reducirt, und das Glas wird nur durch Eisenoxyd gelblich braun gefärbt. Je mehr Kupfer reducirt wurde, desto gelber erscheint das Glas gefärbt.

Unter den gewöhnlichen Bedingungen des Glasfärbens durch Eisenoxyd finden wir, dass bei nicht sehr hoher Temperatur z. B. in den bedeckten Häfen beim Flintglase, Eisenoxyd eine grüne Farbe giebt, die sich mehr dem Gelben als dem Blauen

nähert. Gewöhnlich geschieht es durch Mischen von Eisenoxyd mit Kupferoxyd, dass die grünen Färbungen hervorgebracht werden. Die grüne Farbe des Bouteillenglases muss demnach dem mit den im Glassatze enthaltenen kohligen Theilen verbundenen Eisenoxyde zugeschrieben werden.

Schmilzt man aber bei hoher Temperatur, wie z. B. bei der Fabrikation des Fensterglases, so bemerkt man, dass durch einen geringen Zusatz von Eisenoxyd das Glas eine bläuliche Farbe annimmt. Es ist den Fabrikanten von Bouteillenglas bekannt, dass, wenn das Glas in dem Hafen erkaltet, es vor dem Entglasen eine dunkelblaue Farbe annimmt.

Aus vorstehender Bemerkung geht hervor, dass *das Glas durch Eisenoxyd alle Farben des Spektrums anzunehmen vermag, und dass zu gleicher Zeit diese Farben in ihrer natürlichen Ordnung bei steigender Temperatur hervorgebracht werden.*

II. Mangan.

Es ist allgemein bekannt, dass das Manganoxyd dem Glase eine violette oder rothe Farbe ertheilt, welche Eigenschaft bekanntlich zur Fabrikation eines violetten Glases benutzt wird. Hauptsächlich dient aber das Mangan (als Hyperoxyd) als Glasseife, um die hellgrüne Farbe des weissen Glases, die durch geringe Mengen von Eisen oder kohlehaltigen Substanzen in den zur Glasfabrikation angewendeten Materialien, hervorgebracht worden ist, verschwinden zu machen. Es ist aber merkwürdig, dass die durch Mangan hervorgebrachte violette Farbe wenig Haltbarkeit besitzt; blieb das Glas zu lange in dem Schmelzofen oder später in dem Einbrenneofen, so geht die violette Farbe zuerst in eine hellrothbraune, dann in eine gelbe und zuletzt in eine grüne über.

Ich muss hierbei einer interessanten Thatsache bezüglich der Gegenwart des Mangans in dem Glase bemerken. Weisses Glas, das eine geringe Menge Mangan enthält, wird leicht am Lichte gelb. Als ich für Fresnel, zu dessen ersten Polygonallinsen, Glas geliefert hatte, das ein vorzüglich weisses sein musste, bemerkte man, dass die prismatischen Stücken des Glases nach kurzer Zeit gelb wurden, ohne jedoch Durchsichtigkeit und Politur einzubüssen. Ich schr b mit Recht diese Färbung

der Gegenwart des Mangans zu, denn als ich das Mangan bei dem Mischen des Glassatzes weg liess, trat diese Färbung nicht ferner ein. Um zu beweisen, dass diese Färbung wirklich durch die Einwirkung des Lichtes hervorgebracht werde, brach ich ein Mangan enthaltendes Stück Glas in zwei Stücken; das eine derselben, das ich dem Lichte einige Wochen lang ausgesetzt hatte, war gelb geworden, während das andere, das in einem Kasten eingeschlossen gewesen war, nichts von seiner weissen Farbe verloren hatte.

Es ist ferner bekannt, dass einige Sorten Fensterglas, besonders böhmisches, nach längerer Zeit am Lichte eine helle violette Farbe annehmen. Dasselbe geschieht bei Fenster- oder Flintglas, das eine geringe Menge Mangan enthält, wenn dasselbe in dem Ausplätte- oder Einbrennofen bis zur beginnenden Entglasung geblieben war; in diesem Fall wird der innere Theil des Glases undurchsichtig und weiss, während der äussere eine violette Färbung annimmt.

Nimmt man auch an, dass einige dieser Farbenerscheinungen durch die verschiedenen Oxydationsstufen erklärt werden können, so dass das Mangan z. B. einen Theil seines Sauerstoffs verliert, wenn das Glas aus dem Violetten ins Gelbe übergeht, so ist diese Annahme doch nicht ausreichend, wenn Farbenerscheinungen, die in dem festen Glase vor sich gehen, erklärt werden sollen.

III. Kupfer.

Kupfer giebt im Maximo der Oxydation mit eisenfreiem Glase eine himmelblaue Färbung, die sich mehr dem Grünen als dem Rothen zuneigt, während Kupferoxydul das Glas roth färbt. Zu allen Zeiten und noch bis auf den heutigen Tag, wurde Fensterglas durch Kupferoxydul roth gefärbt; es ist aber nicht leicht, diese Farbe zu erhalten; ihre Darstellung gab Veranlassung zu vielen interessanten und merkwürdigen Beobachtungen. Wenn dieses *rothe* Glas fast bis zum Schmelzen erhitzt und dann in Wasser plötzlich abgekühlt wird, so nimmt es eine *gelblich-grüne* Farbe an; wird dieses gelblich-grüne Glas bis zum Schmelzen erhitzt und dann langsam abgekühlt, so nimmt dasselbe in dem Grade als es abkühlt, seine rothe Farbe wieder an. Zuweilen ist diese Färbung so delikat, dass

ɪei der Abkühlung des Glases auf die gewöhnliche Weise die othe Färbung nicht erscheint; dann ist es nothwendig, die ge- ɜrtigten Glasgegenstände der Temperatur des Einbrenneofens ɑszusetzen, wo die rothe Farbe allmählich zunimmt, bis sie ihre rösste Intensität erreicht hat. Wenn die Temperatur des Ofens u hoch ist, oder wenn das fertige Rubinglas in eine zu stark :hitzte Muffel gebracht wird, so geht die orangerothe Farbe ɪerst in eine carmoisinrothe und dann in eine purpurrothe ber. Bei noch stärkerer Hitze färbt sich das Glas bläulich nd wird dann entfärbt; es ist übrigens anerkannt, dass Rubin- las der niedrigsten Temperatur ausgesetzt werden muss, um s möglichst hell zu erhalten. Aus diesen Beobachtungen können ir den Schluss ziehen, dass Glas, welches Kupfer in Gestalt on Oxydul enthält, auf Zusatz von Zinn oder kohlehaltigen Sub- tanzen, *nach und nach alle Farben des Spektrums, unter Jmständen, die auf keine Veränderung der Oxydationsstufe u deuten scheinen,* anzunehmen fähig ist.

IV. Silber.

Silberoxyd wird selten zu geschmolzenem Glas gesetzt, all- gemein wird es aber angewendet, um Glas mit einer gelben durchsichtigen Oberfläche zu überziehen, zu welchem Zwecke es auf das Glas eingebrannt wird. Diese Farbe wird ohne irgend ein Flussmittel hervorgebracht; es ist nur nothwendig, auf die Oberfläche des Glases Silberoxyd oder irgend ein Silbersalz im fein zertheilten Zustande mit einer neutralen Substanz, wie mit gepulvertem Thon oder rothem Eisenoxyd, gemischt zu bringen, und das Glas der Hitze einer Muffel auszusetzen. Die neutrale Substanz wird dann vermittelst einer Bürste von der Oberfläche des Glases entfernt; das Glas selbst hat eine gelbe Farbe an- genommen, die zwischen citronengelb und grünlichgelb oder dunkelorangegelb variirt, je nachdem man wenig oder viel Silber angewendet hatte. Eine rothe Färbung kann erzeugt werden, wenn man das Glas zweimal der Hitze des Muffelofens aussetzt. Der Chemiker Dumas fand durch Analysen, dass das Glas, welches die dunkle Farbe anzunehmen fähig ist, nach ziemlich bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt ist; dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass das Glas durch langes Schmelzen bei hoher Temperatur von allem überschüssigen Kali befreit

sein muss, um eine orangerothe oder rothe Farbe annehmen zu können.

Es ist wichtig, die Temperatur der Muffel nicht zu sehr zu steigern, da sonst die Oberfläche, auf die das Silber gebracht worden ist, opalisirend wird, obgleich die Farbe des Glases gelb oder orangeroth bleibt. Bei auffallendem Lichte erscheint dieses Glas blau, während es bei höherer Temperatur in durchgehendem Lichte violett erscheint; die Oberfläche wird gelblichbraun, während ihre Undurchsichtigkeit dabei zunimmt.

Wenn man aber, anstatt das Glas in der Muffel zu erhitzen, Silber zu Flintglas, das in bedeckten Häfen schmilzt, setzt, so entsteht eine achatähnliche, halbdurchsichtige Substanz, welche im durchgehenden und auffallenden *Lichte alle Farben des Spektrums zeigt;* es ist dies am besten zu bemerken, wenn die Oberfläche des Glases, die gewöhnlich gelblichgrün ist, an verschiedenen Stellen verschieden tief geschnitten ist.

Diese Erscheinungen werden durch ungleiches Abkühlen erzeugt, wie wir schon bei dem Mangan und Kupfer zu bemerken Gelegenheit hatten.

V. Gold.

Gold ertheilt dem Glase eine röthliche Färbung, die bei grösserer Quantität des Goldes bis ins Purpurrothe gehen kann. Zu diesem Zwecke wird eine geringe Menge Purpur des Cassius zu dem geschmolzenen Flintglase gesetzt; nach dem ersten Schmelzen erfolgt ein farbloses durchsichtiges Glas, das von Neuem erhitzt werden muss, um eine purpurrothe Farbe anzunehmen. Wenn z. B. ein kleiner Cylinder aus dem zuerst geschmolzenen Glase gebildet worden ist, so erscheint er nach dem Erkalten vollkommen weiss; wird derselbe aber von neuem in dem Arbeitsloche des Ofens erhitzt, so nimmt er die rothe Farbe in dem Grade an, wie die Hitze denselben durchdringt, und die Farbe bleibt, wenn der Cylinder allmählich in dem Kühlofen abgekühlt wird.

Ich habe die Bemerkung gemacht, dass durch Veränderung des Grades der Temperatur beim Erhitzen des Glases und Wiedererkalten in verschiedenen Zeiträumen, eine grosse Anzahl von Färbungen, die zwischen Blau, Roth, Dunkelgelb und Grün

ariiren, erzeugt werden können. Ich bin aber nicht sicher, ob iese Erscheinung nicht von kleinen Theilchen von dem Gold eigemischten Silber herrühren mag.

Zu diesen Resultaten der Färbung durch Metalloxyde füge ich ine Erscheinung, die ich bei der Färbung des Glases durch Kohle bemerkte. Diese Erscheinung schliesst sich der oben ei dem Kupfer und Gold erwähnten an.

Ueberschüssige Kohle ertheilt dem Kaliglas eine gelbe Farbe, velche zwar nicht so hell als die durch Silber erzeugte, aber loch hinreichend schön ist, um zur Glasmalerei benutzt werden u können. Zuweilen, und dies hängt von der Natur des Holtes ab, von welchem die Kohle herrührte, nimmt das Glas *durch nochmaliges Erhitzen eine dunkelrothe Farbe* an.

Ich glaube indess, dass nur wenige der im Vorstehenden erwähnten Resultate durch die Annahme verschiedener Oxydationsstufen erklärt werden können. Die Verschiedenheit der Farben, die grösser als die Zahl der für jedes Metall beschriebenen Oxyde ist, muss uns veranlassen, diese Erscheinungen als nach physikalischen Gesetzen entstehend zu betrachten.

Die bei der Färbung des Glases beobachteten Thatsachen die besonders unter dem Einflusse verschiedener Temperaturen wahrzunehmen sind, müssen wahrscheinlich Modificationen in der Lagerung der kleinsten Theilchen zugeschrieben werden; andere gehen unter dem Einflusse des auffallenden und durchgehenden Lichtes vor sich: einige derselben finden unter Umständen statt, welche der Krystallisation des Glases vorangehen.

In dem vergangenen Jahrhundert stellte Eduard Hussy Delaval, auf Newton's Untersuchungen über die Farben dünner Schichten fussend, einige Versuche über die Ursache der Farbenveränderungen der Körper an; die Chemie war aber damals noch nicht weit genug gediehen, um die Beobachtungen durch rationelle Versuche feststellen zu können. Jetzt aber haben wir nur nöthig eine gehörige Anzahl von positiven Thatsachen festzustellen, um daraus eine wissenschaftliche Erklärung ableiten zu können, die wahrscheinlich zu wichtigen Verbesserungen in dem Fabrikwesen führen wird.

XVII.
Ueber einige Arsenikverbindungen.

Von

P. Kotschoubey.

Repetent der Chemie an der Artillerieschule zu St. Petersburg.

(Bullet de l'Acad. des sciences de St. Petersbourg VIII, 9. 10.)

I. Neues Verfahren um die Menge des Arseniks zu bestimmen und Analysen der Arseniate der Alkalien und alkalischen Erden.

Das Arsenik und seine verschiedenen Verbindungen sind so vielfach bereits der Gegenstand wichtiger Untersuchungen gewesen, dass man meinen könnte, es wäre diesen nichts weiter hinzuzufügen, indessen giebt es in der Geschichte dieses Metalloïds immer noch Lücken, und einige Nebenfragen sind immer noch zu beantworten. So ist man nicht ganz einig über die Zusammensetzung einiger arseniksaurer Salze; die der Aetherarseniksäure ist seit Felix D'Arcet's Arbeit in Zweifel gezogen worden; mehrere Verbindungen des Arsenikwasserstoffs sind sehr wenig studirt, oder ganz unbekannt; ebenso bietet auch die Trennung des Arseniks von Metallen in den Legirungen noch Schwierigkeiten dar. Ich habe es daher für nützlich gehalten, eine Anzahl von Untersuchungen zu unternehmen, welche sich auf verschiedene Arsenikverbindungen bezögen.

Meine erste Sorge war, eine Methode zu finden für die Bestimmung des Arseniks, welche mir erlaubte, die Analysen sehr zu vervielfältigen, die dabei doch nichts an Genauigkeit einbüsste. Beide Bedingungen finden sich nicht vereinigt, in den bis jetzt angewendeten Methoden; diese sind meist umständlich und nicht völlig genau; daher richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Anwendung der normalen Flüssigkeit, und die damit ausgeführten Massbestimmungen, welche so treffliche Resultate gegeben haben.

Es schien mir möglich, der Bestimmnng des Arseniks auf ein einfaches Probirverfahren mit getheilter Bürette zurückzuführen, um so mehr, da bereits 1847 Raïewsky dahin gelangt

war, die schwierige Bestimmung der Phosphorsäure auf diese Weise auszuführen.

Wenn man die Bestimmung des Arseniks leicht und schnell ausführen will ohne ihrer Genauigkeit dadurch Eintrag zu thun, so kann man das sogleich zu beschreibende Verfahren dazu anwenden; ich hatte bei demselben noch einen anderen Zweck, nämlich ein Mittel zu haben, um das Arsenik von den anderen Metallen, und namentlich von dem Antimon und dem Zinn zu trennen.

Dieser letztere Punkt ist einer der schwierigsten in der analytischen Chemie, und trotz der letzten Arbeit hierüber von Levol noch nicht gelöst.

Das Verfahren dieses geschickten Chemikers ist durchaus nicht praktisch, und erfordert eine nicht gewöhnliche Geschicklichkeit von Seiten des Operateurs. Dasjenige, welches ich hier vorschlage, gründet sich 1) auf die Unlöslichkeit der arseniksauren Eisenoxyds, das durch Doppelzersetzung erhalten ist, in Essigsäure, 2) auf die stets constante Zusammensetzung des Niederschlags, den man erhält, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd tropfenweise in eine Auflösung eines arseniksauren Salzes giesst, welche mit Essigsäure angesäuert ist, 3) auf die Löslichkeit dieses Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure, und 4) endlich auf die Leichtigkeit, mit welcher das metallische Zink das Arsenik in dieser Flüssigkeit reducirt.

Ich nehme an, dass das Arsenik sich im Zustande der Arseniksäure befindet; die Verbindung wird in Essigsäure gelöst oder in irgend einer anderen Säure, und die Lösung in diesem Falle durch einen geringen Ueberschuss an Ammoniak neutralisirt; sodann Essigsäure hinzugefügt. Die dadurch erhaltene Lösung wird durch eine Flüssigkeit gefällt, welche essigsaures Eisenoxyd enthält; da dieses Salz sehr unbeständig ist, so kann man statt dessen ein Gemenge von gleichem Volumen essigsaures Natron und Eisenammoniak-Alaun anwenden. Man bemerkt sehr leicht, wenn alles Arsenik gefällt ist, denn die Flüssigkeit erlangt sodann eine sehr deutliche ziegelrothe Farbe. Der Niederschlag wird auf einem gefalteten Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und auf dem Filter in einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst. Darauf reducirt man die Flüssigkeit durch ein Zinkstäbchen oder etwas granulirtes Zink,

dabei wird ein Theil des Arseniks in Arsenikwasserstoff verwandelt, ein anderer schlägt sich metallisch nieder; die Flüssigkeit entfärbt sich vollkommen, indem alles Eisenoxyd in Eisenoxydul übergegangen ist. Die Flüssigkeit wird, um das Arsenik abzuscheiden, und dadurch Störungen zu vermeiden, nochmals filtrirt, das Filtrum mit kochendem Wasser ausgewaschen, und das Eisen in der Lösung mit einer titrirten Flüssigkeit durch das Volumen derselben bestimmt.

Diejenige deren ich mich vorzugsweise bediene, ist die von Marguerite angewendete, die sich bekanntlich auf die Zersetzung des Eisenoxydulsalzes durch übermangansaures Kali stützt.

Die Operation ist beendet, wenn die Flüssigkeit eine Rosafarbe annimmt. Finden sich organische Stoffe in derselben, so ist die Anwendung des Chamäleons nicht mehr sicher; ich ersetzte es dann durch eine titrirte Auflösung von chlorsaurem Kali, welches ganz denselben Effect hat, ohne jene Unbequemlichkeit herbeizuführen. Die Reaction ist durch folgende Gleichungen auszudrücken:

$$KO, ClO5 + 6HCl = KCl + 6HO + 6Cl.$$

$$6Cl + 12FeCl = 6Fe_2Cl_3.$$

Man bemerkt die Vollendung der Reaction durch einen mit schwefelsaurer Indigolösung gefärbten Papierstreifen.

Mit wenig Geschicklichkeit erlangt man es bereits, in einer Stunde eine vollständige Analyse zu machen, wenn man das übermangansaure Kali dazu anwendet; in höchstens anderthalb Stunden, bei Benutzung des chlorsauren Kalis. Man vermeidet durch die hier beschriebene Methode die Trocknungen, Glühungen, Wägungen und Operationen, die immer Ungenauigkeit hervorbringen, wenn es sich um arsenikalische Verbindungen handelt.

Um den Ausgangspunkt meiner Methode festzustellen, habe ich mit der grössten Sorgfalt die Zusammensetzung des arseniksauren Eisenoxyds untersucht, welches sich in sauren essigsauren Flüssigkeiten bildet. Das Mittel aus sehr zahlreichen Analysen giebt für den bei 100° getrockneten Niederschlag die Formel $Fe_2O_3, AsO_5 + 5HO.$

für den geglühten $Fe_2O_3, AsO_5.$

Wenn die Zusammensetzung dieses Niederschlags einmal mit Genauigkeit bekannt ist, so ist es leicht, nach dem Masse der

verbrauchten Eisenprobeflüssigkeit die Menge der Arseniksäure zu berechnen. Nehmen wir an, wir hätten 0,500 Grm. der Substanz angewendet, und 15,2 Theilstriche der Flüssigkeit verbraucht, welche für 0,250 Grm. Eisen 50,5 Theilstriche fordert, so hat man folgende Rechnung:

50,5 : 0,250 Grm. = 15,2 : x; also x = 0,075, die Menge des zu suchenden Eisens.

Andererseits weiss man, dass 700 Eisen entsprechen 1437,5 Arsenik; in der Formel F_2O_3, AsO_5, man hat also 700 : 1437,5 = 0,075 : x; wo dann x = 0,153 Grm. Arseniksäure ist, die in jenen 0,500 Grm. angewendeter Substanz enthalten sein muss.

Um die Genauigkeit des Verfahrens festzustellen, habe ich ganz unzweideutige Controlversuche gemacht; die Mengen des Arseniks, die abgewogen waren, wurden stets bis auf 6—7 Tausendstel wiedergefunden.

Im Verlauf meiner Untersuchung habe ich Salze von bekannter Zusammensetzung analysirt, und diese stets übereinstimmend mit guten und genauen Analysen gefunden; namentlich unter andern das arseniksaure Natron, bei 0° krystallisirt, und das arseniksaure Ammoniak-Magnesiasalz. Um meiner Untersuchung die möglichste Vollständigkeit zu geben, habe ich fast alle Salze, welche die dreibasische Arseniksäure mit Kali, Natron, Ammoniak Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia bildet, untersucht.

1. *Salze des Kalis und des Natrons.* Die neutralen Salze $\left.\begin{matrix}2KO\\2NaO\end{matrix}\right\} AsO_5, HO$ von Berzelius werden erhalten, indem man eine Auflösung von dem Trihydrat der Arseniksäure durch kohlensaures Kali oder Natron sättigt. Das letztere Salz krystallisirt bei 0° mit 27 Aequivalenten Wasser*); erhitzt man eine concentrirte Auflösung des Salzes gelinde, so bildet sich eine Trübung, die durch den Absatz eines Salzes mit 14 Aequivalen-

*) Wenn man annimmt, das der Isomorphismus der arseniksauren und phosphorsauren Salze eine bewiesene Thatsache ist, so muss man für das unter denselben Umständen gebildete phosphorsaure Natronsalz die Formel $2NaO, HO, PO_5 + 26HO$ annehmen; dies ist gegen die Meinung von Fresenius, der ihm nur 24 Aeq. Krystallwasser zuspricht. (Vergl. darüber Marchand's Notiz über den Wassergehalt des phosphorsauren Natrons XLI, 172. Die Red.)

ten Wasser erzeugt wird, das dem auf gleiche Weise hervorgebrachten phosphorsauren Salze entspricht. Das entsprechende phosphorsaure Salz $2KO, AsO_5$ ist unkrystallisirbar, sehr zerfliesslich, es schmilzt bei einer ziemlich hohen Temperatur, ohne sich zu zersetzen, wie auch diess beim Natronsalz der Fall ist.

2. *Das basische Salz.* $\left.\begin{matrix}2KO\\3NaO\end{matrix}\right\} AsO_5$ werden dargestellt durch Glühen eines Gemenges von Arseniksäurehydrat, mit einem Ueberschuss von stickstoffsaurem Kali oder Natron, und Krystallisation des aufgelösten Rückstandes bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Natronsalz hält dann 24 Aequivalente Wasser zurück; bis zur Siedehitze des Wassers erhitzt, verliert es alles Krystallwasser, und wird wasserfrei. Das Kalisalz krystallisirt in nadelförmigen Prismen, welche Krystallwasser enthalten; es ist übrigens sehr stark efflorescirend.

Man erhält dieselben Salze, wenn man zu den neutralen Salzen 1 Aequivalent Kali oder Natron hinzufügt.

3. *Die sauren Salze, Deuto-Arseniate.* Fügt man zu den neutralen Salzen dieselbe Menge von Säuren hinzu die sie bereits enthalten, so erhält man $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} AsO_5 + 2HO$.

Das Natronsalz krystallisirt mit 4 Aequivalenten Wasser. Beide Salze halten 2 Aequivalente Wasser mit viel grösserer Hartnäckigkeit zurück als die vorhergehenden Salze, man kann sie bis 200° erhitzen, ohne sie wasserfrei machen zu können.

Mengt man die neutralen Salze der arseniksauren Alkalien mit einander, und mit dem Ammoniaksalz, so erhält man die Doppelsalze von Mitscherlich, welche nach meinen Analysen die Formeln erhalten müssen:

$$NaO, KO, AsO_5, HO + 18HO,$$
$$NaO, NH_3, AsO_5, 2HO + 8HO,$$
$$KO, NH_3, AsO_5, 2HO + xHO^*).$$

4. *Die Ammoniaksalze.* Ich bin zu Resultaten gelangt, welche die theoretischen Vorstellungen über die Analogie dieser Salze mit den entsprechenden phosphorsauren bestätigen. Man hat hier folgende Verbindungen:

---

*) Das Krystallwasser wurde bei dem letzten Salze nicht bestimmt.

$2(NH_3, HO), AsO_5, HO$, neutrales Salz,
$(NH_3, HO), AsO_5, 2HO$, saures Salz,
$3(NH_3, HO), AsO_5$, basisches Salz;

ie sind dargestellt, wie die entsprechenden phosphorsauren von 'elouze erhalten worden sind.

Durch Glühen verlieren alle diese Ammoniaksalze alles Vasser und Ammoniak, geschieht es bei Zutritt der Luft, so indet, wie dies Berzelius bereits wahrgenommen, eine theilveise Zersetzung der Arseniksäure statt; es entwickelt sich Vasser, Stickstoff und arsenige Säure wird gebildet.

Mit grosser Vorsicht konnte ich dahin kommen, diese Zeretzung zu vermeiden; der Rückstand an erhaltener Arseniksäure eigte mir mehrere Reaktionen, die ein wenig verschieden von lenen des gewöhnlichen Arseniksäurehydrats waren, woraus ich die Existenz einer, der Metaphosphorsäure analogen Säure schliessen nöchte. Indessen ist die Umwandelung in die dreibasische Säure ($AsO_5, 3HO$ von Frémy) zu schnell, als dass man im Stande wäre, diesen Körper mit Genauigkeit zu untersuchen.

5. *Die alkalischen Erdsalze.* Indem ich die Salze, welche die Säure $AsO_5, 3HO$ mit der Kalkerde bildet, analysirte, gelangte ich zu Resultaten, welche im Widerspruch mit einigen frühern Angaben stehen; sie bilden zugleich eine Controle für die Ergebnisse, welche Raiewsky bei den der Analyse entsprechenden Phosphorverbindungen erhalten hatte.

1. $2CaO, HO, AsO_5, 3HO$ wurden erhalten, indem eine neutrale Lösung von arseniksauren Natron tropfenweise in eine Auflösung von Chlorcalcium gegossen wurde; der krystallinische Niederschlag wurde im Wasserbade getrocknet.

2. $2CaO, HO, AsO_5, 2HO$ wird erhalten, wenn die Chlorcalciumlösung in die des arseniksauren Natrons geschüttet wird; der Niederschlag wird bei 100° getrocknet*).

3. $3CaO, AsO_5, 3Aq$ bildet sich, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von arseniksaurem Alkali setzt, und Chlorcalcium

*) Es würde daraus folgen, dass die Bildung von Salzen von verschiedener Zusammensetzung unter diesen beiden Verhältnissen wenig gegründet ist, dass das erste Salz nicht der Pharmakolith ist, und dass sich das zweite von dem ersten nur durch 1 Aequiv. Wasser unterscheidet.

hinzufügt; es bildet sich, wenn man Chlorcalcium oder Kalkwasser in eine basische Ammoniaklösung giesst; dies Salz entspricht der Knochenerde nach Raïewsky.

Wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak zu einer Auflösung des neutralen Kalk-Salzes in Chlorwasserstoffsäure oder Stickstoffsäure schüttet, oder wenn man damit auf ein Gemenge von Chlorammonium, arseniksaures Natron und Chlorbaryrum reagirt, so bildet sich ein Niederschlag $3CaO, NH_3, HO, AsO_5 + 12HO$, der ganz die Zusammensetzung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia hat. Bis auf 125° erhitzt, hält er 2 Aeq. Wasser zurück; und entspricht sodann dem Barytsalze $2BaO, NH_3, HO, AsO_5 + 2Aq$ von Baumann. Bei Ausschluss reducirender Substanzen in einem Tiegel erhitzt, bleibt $2CaO, AsO_5$ zurück. Bei Zutritt der Luft erhitzt, bildet sich etwas arsenige Säure.

4. $CaO, 2HO, AsO_5 + Aq$. Löst man das neutrale Salz in arseniger Säure auf, so lässt die Flüssigkeit bei gehöriger Concentration krystallinische Blättchen fallen, die an der Luft unveränderlich sind. Beim Glühen zerlegt sich das Salz; arsenige Säure krystallisirt an den Wänden des Tiegels, und der Rückstand enthält arsenik- und arsenigsauren Kalk. Bei geringer Erwärmung entwickelt sich Wasser, und der Rückstand wird weniger löslich in Wasser und selbst in Essigsäure.

Ammoniak bringt in den wässrigen Lösungen der sauren Salze einen weissen voluminösen Niederschlag, eines basischen Salzes hervor; die abfiltrirte Flüssigkeit lässt ein neutrales Ammoniaksalz krystallisiren.

Beim Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Kalk in einem Ueberschuss von Arsenikhydrat kann man dasselbe Salz erhalten, es krystallisirt jedoch viel schwerer.

Schwefelsäure bringt einen weissen Niederschlag von Gyps in der concentrirten Lösung des sauren Salzes hervor, derselbe bildet sich auch, wenn man das neutrale Kalksalz $2CaO, AsO_5$ in Säure gelöst hat, und Schwefelsäure hinzufügt, jedoch kann man dadurch nicht ein saures Salz herstellen. Wenn man die Flüssigkeit erhitzt, so erhält man eine halbflüssige Masse, welche eine grosse Menge von Schwefelsäure, z. Th. mit Kalk vereinigt enthält; beim Abdampfen entwickelt sich Schwefelsäure, von der jedoch stets welche mit Kalk verbunden bleibt; dabei

bildet sich arsenige Säure, während freie Arseniksäure beim Erkalten krystallisirt.

5. Das zweifach-basische Salz $6CaO, AsO_5 + 6HO = 2(3CaO), AsO_5, 6HO$ wurde erhalten in einer Flüssigkeit, welche Chlorcalcium und einen Ueberschuss von arseniksaurem Natron enthält; in verdünnten Flüssigkeiten bildet sich das Salz erst nach langer Zeit. Das Salz erscheint amorph; bis zu 120° erhitzt, wird es wasserfrei $6CaO, AsO_5$.

Salze des Baryts und Strontians. Die Niederschläge welche man erhält, wenn man Chlorbaryum oder Chlorstrontium in eine heisse Lösung von arseniksaurem Natron schüttet, haben die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} 2BaO \\ 2SrO \end{matrix}\right\} AsO_5, HO + Aq.$$

Das Barytsalz bildet einen Niederschlag von weissen, seidenglänzenden Schuppen, mit Silberglanz; bei 120° behält es 1 Aeq. Constitutionswasser; bei 100° hat es die Formel $2BaO, HO, AsO_5 + 2Aq$. In destillirtem Wasser ist das Salz völlig unlöslich, sehr wenig in kalten Säuren, sehr leicht in siedenden. Ammoniak bringt hierin einen voluminösen Niederschlag des von Baumann beschriebenen Salzes hervor, $2BaO, NH_3, HO, AsO_5, 4HO$.

Dieser Niederschlag ist sehr löslich in Essigsäure; Eisenoxydhydrat bringt darin einen unten weiter beschriebenen Niederschlag hervor.

Das Strontiansalz $2SrO, AsO_5, HO + 3Aq$ hat ein körniges Ansehen, es ist sehr löslich in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure; heisses Wasser zerlegt es in ein lösliches saures Salz und in einen unlöslichen Rückstand, der ein basisches Salz, auch zuweilen ein Gemenge $2SrO, AsO_5 + 3SrO, AsO_5$ ist. Um dies zu vermeiden, muss man den Niederschlag nicht mit Wasser waschen.

Ammoniak bringt in der Auflösung dieses Salzes einen weissen amorphen Niederschlag hervor, welcher ein basisches Salz $3SrO, AsO_5$ ist. Dieses letztere Salz bildet sich wie das entsprechende des Baryts, wenn die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von Ammoniaksalzen enthält; bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak verändern die Niederschläge Ansehn und Zusammensetzung, indem Ammoniak in sie eingeht; man erhält

dann Verbindungen, die den Magnesia-Ammoniaksalzen entsprechen. Das Verhältniss des Ammoniaks zum Oxyde ist wie 1 : 2.

Lässt man tropfenweise wässrige Arseniksäure in eine Auflösung von essigsaurem Baryt oder Strontian fallen, so lassen diese Niederschläge fallen, welche den neutralen Salzen gleich zusammengesetzt sind, die man durch doppelte Zersetzung erhält.

Die sauren Salze haben die Zusammensetzung, welche Mitscherlich bereits angiebt; das Barytsalz krystallisirt sehr leicht. Die Strontiansalze sind viel löslicher als die entsprechenden Barytsalze, die Strontiansalze lösen sich z. Th. im Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn sie durch arseniksaures Natron niedergeschlagen werden; die abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erhitzen und setzt einen weissen Niederschlag ab, (ein Doppelsalz?), das sich in der Kälte in der Flüssigkeit wieder auflöst. Die Annahme von der Bildung eines Doppelsalzes ist jedoch eine blosse Hypothese, welche ich nicht durch die Analyse unterstützen konnte. Bildung und Zersetzung des Salzes folgen zu schnell auf einander, als dass man es isoliren könnte.

Salze der Magnesia. Das neutrale Salz $2MgO, AsO_5, HO + 13 Aq.$ wird erhalten beim Eintropfen von Arseniksäure in eine Auflösung von essigsaurer Magnesia, oder durch doppelte Zerlegung der schwefelsauren Magnesia durch arseniksaures Natron. Bei Abschluss reducirender Substanzen kann es durch Glühen wasserfrei erhalten werden. Der krystallinische Niederschlag, der durch die Doppelzersetzung erhalten wird, zersetzt sich durch längeres Kochen mit Wasser, der Rückstand besteht dann aus $3MgO, AsO_5$. Das arseniksaure Ammoniak-Magnesiasalz, das man stets erhält, wenn sich Salmiak in der Flüssigkeit befindet, oder wenn man Ammoniak in eine Auflösung des neutralen Salzes $2MgO, AsO_5$ in Säuren giesst, hat eine, dem phosphorsauren Salze analoge Zusammensetzung. Ich habe die Bildung eines Salzes, von der constanten Zusammensetzung $2MgO, NH_3, HO, AsO_5 + 12Aq$ benutzt, um die arsenige Säure abzuscheiden.

XVIII.
Ueber die reducirende Wirkung der Soda bei Löthrohrversuchen.

Von
Dr. R. Wagner.

Berzelius sagt in seiner „Anwendung des Löthrohrs" 1844 S. 46, dass die Soda auf eine ganz positive Weise zur Reduction der Metalloxyde beitrage, obgleich nicht zu ermittteln sei, wie dies zugehe.

Plattner giebt in seiner „Probirkunst mit dem Löthrohre" 1847 S. 118 an, dass sich die leichtere Reducirbarkeit der verschiedenen Metalloxyde durch einen Zusatz von Soda wahrscheinlich darauf gründe, dass die Soda, indem sie bei hinreichend hoher Temperatur in die Kohle eindringt, sich zum Theil zu Natrium reducire, welches dampfförmig entweiche und in Gemeinschaft mit dem ebenfalls entweichenden Kohlenoxydgas reducirend auf die Metalloxyde einwirke.

Durch die Entdeckung von Bunsen und Playfair (d. Journ. XLII, 392), dass bei dem Hohofenprocesse Cyankalium direct durch den Stickstoff der atmosphärischen Luft, und den Kohlenstoff und das Kalium der Steinkohlen gebildet werden kann, an welche sich die Versuche Delbrücks über Cyanbildung (d. Journ. XLI, 161), so wie die Entdeckung von Possoz und Boissière (*Compt. rend. XXVI, 203*) anschliessen, nach welchen Blutlaugensalz unter Mitwirkung des Stickstoffs der Luft entsteht, lag es nahe, *bei der Soda als Reductionsmittel der Metalloxyde bei Löthrohrversuchen an die Bildung von Cyannatrium zu denken*, *welches*, indem es dem Oxyd Sauerstoff entzieht, *in cyansaures Natron übergeht*. Dass bei der erwähnten Reduction die Bildung von Natrium mindestens nicht allein wirksam sein kann, geht schon daraus hervor, dass Metalloxyde mit Soda und etwas Kohle gemengt, auf jeder bei Löthrohrversuchen gebräuchlichen Unterlage bei einer Temperatur reducirt werden können, bei welcher eine Reduction des Natrons im obigen Sinne nicht zu erwarten ist.

Der Versuch hat die Voraussetzung bestätigt. Wenn es auch nicht gelungen ist, in der bei der Reduction von Zinn- oder Bleioxyd mit Soda auf Kohle geschmolzenen Masse Cyan nachzuweisen, so ist doch Cyan nicht zu verkennen, wenn man ungefähr 1—2 Grm. Soda auf der Kohle längere Zeit schmilzt, bis sich die Masse in die Kohle gezogen hat, die Kohle mit Wasser auszieht, und die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydoxydul und Salzsäure prüft. Nach 1—2 Tagen hat sich eine sichtbare Menge von Berlinerblau gebildet. — Als ich grössere Mengen von Soda vor der Glasbläserlampe längere Zeit geschmolzen hatte und die geschmolzene Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirte, so konnte ich dann in dem Destillat vermittelst Schwefelammonium und Eisenchlorid deutlich Cyan durch Rhodanbildung nachweisen. — Dass ich nicht wägbare Mengen von Cyanverbindungen erhalten konnte, mag wohl darin seinen Grund haben, dass das ursprünglich auf der Kohle gebildete Cyan durch den zu gleicher Zeit mit darauf geblasenen Wasserdampf zu Ammoniakverbindungen zersetzt worden ist.

XVIX.

Notiz über einen diamagnetischen Versuch.

Von

F. Reich.

In der S. 1 des 49. Bandes dieses Journales gegebenen „Zusammenstellung der in den letzten Jahren in dem Gebiete „des Magnetismus gemachten Entdeckungen" ist S. 33 ein von mir angestellter Versuch mit folgenden Worten erwähnt: „R. machte Versuche über die Abstossung einer an einer Dreh- „wage aufgehangenen Wismuthkugel. Näherte er den Nordpol „eines Magnets der Wismuthkugel, so wurde dieselbe abge- „stossen, näherte er sodann von derselben Seite her, auf welcher „sich der Nordpol befand, auch einen Südpol derselben Wismuth- „kugel, so wurde die Abstossung verringert; die durch den „Nordpol abgestossene Kugel wurde also scheinbar von dem „Südpole angezogen."

Ich hatte gesagt (Ber. der K. S. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig Bd. 1, S. 252, oder Poggend. Ann. Bd. 73, S. 61): „Wenn man aber von mehreren gleichen Magnetstücken die „Hälfte mit dem Nord- und die Hälfte mit dem Südpole näherte, „so war keine oder nur eine unbedeutende, von der Ungleich- „heit der angewendeten Magnete herrührende Wirkung wahrzu- „nehmen. Eben so unwirksam war ein mit beiden Polen ge- „näherter Hufeisenmagnet."

Diese beiden Beschreibungen desselben Versuches sagen im Grunde dasselbe, aber die durch beide hervorgerufene Vorstellung kann doch sehr verschieden sein; — ich habe sagen wollen, ein Nordpol hebt die diamagnetische Wirkung eines Südpoles von derselben Stärke und Lage vollkommen auf, und wenn noch eine Wirkung durch beide vereint beobachtet wird, so ist das nur Folge der ungleichen Stärke beider Pole, und

der Unmöglichkeit, beide Pole in einem und demselben Punkte anzubringen; — die zuerst angeführte Darstellung drückt aber aus, dass ein Südpol die Wirkung eines Nordpoles vermindern könne, nicht gänzlich aufheben. Rücksichtlich der aus dem Versuche zu ziehenden Consequenzen ist ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Vorstellungsarten.

Als ich den Versuch anstellte, ging ich von der von Faraday angenommenen Vorstellung hinsichtlich des Diamagnetismus aus: ich zweifle aber nicht daran, dass ein magnetischer Nordpol, wie er in dem ihm zugekehrten Ende eines weichen Eisenstabes einen Südpol hervorruft, so auf der genäherten Seite eines Wismuthkörpers einen Nordpol erzeuge, — ein Südpol aber einen Südpol, und beide zusammen nichts. — Ich war so wenig zweifelhaft hierüber, dass ich diesen Versuch nur gelegentlich und ohne besondere Sorgfalt anstellte, nicht einmal die Resultate notirte; — ich war zufrieden damit, mich zu überzeugen, dass ein einziger Magnetpol starke Abstossung bewirke, zwei entgegengesetzte Pole aber zusammen nur eine unbeträchtliche Wirkung ausübten.

Da jedoch Herr Prof. W. Weber dem Versuche einen grösseren Werth beilegte, weil er andere als auf die Hervorrufung einer magnetischen Polarität gestützte Ansichten in Bezug auf den Diamagnetismus ausschliesst, solche Ansichten aber wirklich ausgeführt und vertheidigt worden sind, so suchte ich den Versuch etwas vollkommner anzustellen, beabsichtigte dessen Bekanntmachung jedoch mit anderen mit der Drehwage gemachten Versuchen vereinigt zu geben. — Die angeführte Stelle in der Eingangs genannten Zusammenstellung veranlasst mich aber, schon hier die, wenn auch an sich unbedeutende Beobachtung, welche bereits am 12. April 1849 gemacht wurde, zu veröffentlichen.

16 gleichgrosse Magnetstücke von quadratischem Querschnitte wurden in 2 geeigneten Reihen neben- und übereinander gelegt, und sämmtlich mit ihren Nordpolen dem hölzernen Gehäuse genähert, welches die an der Drehwage hängende Wismuthkugel umgiebt. Die Ruhelage des Armes der Drehwage ging von 95,3 auf 25,8, was daher eine Abstossung um 69,5 Skalentheile ergiebt.

32 ähnliche Magnetstäbe wurden in 4 geeigneten Reihen so neben- und übereinander gelegt, dass an jedem Ende ihre Nord- und Südpole mit einander abwechselten, wie die schwarzen und weissen Felder eines Schachbrettes, und nun dem Gehäuse der Drehwage wie vorhin genähert. Die Ruhelage wurde beobachtet bei genäherten Magneten 92,5 und bei entfernten Magneten 91,75 — so dass also diese 32 mit den abwechselnden Polen genäherten Magnete *keine Abstossung*, sondern eine Anziehung von 0,75 Skalentheilen zeigten. Diese Anziehung ist aber offenbar eine Wirkung der schon nicht unbeträchtlichen Masse der 32 Stahlstäbe, wie die Anziehung durch Bleimassen zur Bestimmung der mittleren Dichtigkeit der Erde.

Mit diesem Ergebniss scheint mir die Ansicht des Herrn Prof. Hankel über den Diamagnetismus nicht vereinbar.

XX.

Beschreibung und Analysen amerikanischer Mineralien.

Von

Prof. B. Silliman in Louisville (Kentucky).

(Phil. Magaz. XXXV, 450.)

Die in nachstehender Abhandlung angeführten Resultate sind in dem hiesigen analytischen Laboratorium theils von mir theils unter meiner Aufsicht von den Schülern des Collegiums erhalten worden. Die Untersuchungen über die neue und interessante Species der Familie des Glimmers sind noch nicht vollständig; da ich aber in einigen Monaten erst meine Untersuchungen von Neuem beginnen kann, so theile ich mit, was vollendet ist, um die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf diese Species zu lenken.

I. Species der Familie Glimmer.

Diese Reihe von Mineralien, welche eine neue und interessante Bereicherung der Familie des Glimmers bilden, findet sich

mit dem Corund von Pensylvanien. Ein oder mehrere Mineralien dieser Species finden sich wahrscheinlich mit Corund überall, wo sich der letztere findet. Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst auf diese Mineralien durch Dr J. L. Smith, jetzt in Constantinopel gelenkt, der mir eine kleine Quantität eines ähnlichen Minerales, dass er Emerylit genannt hat, übersandte. Die Quantität dieses Minerales (nur 0,2 Grm.) war so gering, dass ich nicht mehr, als die allgemeinen Eigenschaften bestimmen konnte, ich wiederholte deshalb die Resultate des Dr. Smith.

Emerylit.

Dieses Mineral findet sich mit Smirgel verbunden in verschiedenen Gegenden Kleinasiens. Es erscheint in glänzenden, glimmerartigen Blättchen, ist zerbrechlich und nicht elastisch. Farbe grau mit einem Stiche ins Violette. Die Blättchen sind leicht von einander zu trennen. Härte 3—3,5; spec. Gew. nicht hinreichend bestimmt. Vor dem Löthrohre für sich auf der Zange erhitzt, wird es weiss und leuchtet stark, schmilzt aber nicht. In einem verschlossenen Röhrchen erhitzt, giebt es Wasser und schwache Reaction auf Fluor. Mit Borax giebt es ein farbiges Glas, mit Phosphorsalz ein Kieselsäureskelett. Reactionen auf Kieselerde, Thonerde, Kalk, Eisen und Kali waren vollkommen deutlich. Durch concentrirte Säuren wird es nicht angegriffen; durch längere Zeit fortgesetztes Sieden mit Nordhäuser Schwefelsäure findet eine unvollkommene Zersetzung statt.

Nach dem Aufschliesen mit kohlensaurem Baryt gab die qualitative Analyse Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Kali, mit einer Spur Natron.

Mit der grössten Sorgfalt aber war ich nicht im Stande, Smiths Beobachtungen in Bezug auf die Existenz der Zirkonerde zu bestätigen. Möglich, dass eine grössere Menge dieses Minerales mir ein anderes Resultat gegeben hätte.

Dr. Smith giebt bezüglich der Zusammensetzung des Emerylits die Resultate einiger Analysen:

Kieselerde	30,0
Thonerde	50,0
Zirkonerde	4,0
Kalk	13,0
Eisenoxyd, Manganoxyd und Kali	3,0
	100,0.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$4SiO_3, 6Al_2O_3, 3RO = 3RO, SiO_3 + 3(Al_2O_3, Zr_2O_3), SiO_3.$$

Diese Formel erfordert:

3 Aeq.	Kieselerde	2309,24	=	31,93 p. C.
6 „	Thonerde	3854,00		53,30
3 „	Kalk	1068,06		14,77
		7231,30		100,00.

Da das Mineral Wasser enthält und die Analyse auch nur annähernde Resultate gegeben hat, so kann diese Formel nicht als genau betrachtet werden.

Das Mineral, das Smiths Emerylit sehr nahe kommt, ist in den folgenden Analysen mit A bezeichnet.

A. Dieses Mineral stammt von dem Dorfe Green bei Aston in Pensylvanien und wurde mir von Herrn White Williams überschickt. Es kommt mit Korund verbunden und zwar in grossen Massen vor. Es gleicht gewöhnlichem Glimmer im hohen Grade und wurde auch für denselben gehalten, bis Dr. Smiths Beobachtungen über den Emerylit meine Aufmerksamkeit auf die mit amerikanischen Corunden vorkommenden Mineralien lenkte. Krystallform dem Glimmer gleich, anscheinend hexagonal. Die Blätter leicht zu trennen, aber unelastisch und zerbrechlich. Farbe weiss; in dünnen Blättern durchscheinend. Silber- bis Glasglanz. Härte 3,5. Spec. Gewicht 2,995. Vor dem Löthrohre auf der Zange leuchtet das Mineral stark; in dünnen Blättchen schmilzt es an den Kanten. In einem verschlossenen Kölbchen erhitzt, giebt es Wasser und schwache Reaction auf Fluor. Mit Glasflüssen verhielt es sich wie das türkische Mineral. Eine qualitative Analyse verrieth die Gegenwart von Kieselerde, Thonerde, Kalk, Talkerde, Natron, etwas Kali und Eisen, Wasser und Fluor, letzteres in sehr geringer Menge.

Die quantitative Analyse dieser Species ist hinsichtlich der alkalischen Bestandtheile unvollständig, da dieselben durch Differenz gefunden wurden. Der Wassergehalt ist jedenfalls etwas

zu hoch. Die Analyse wurde unter meiner Leitung von Herrn Crawe ausgeführt. Drei Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Sauersoff.
Kieselerde	32,311	31,060	31,261	16,24 = 4
Thonerde	49,243	51,199	51,603	23,74 = 6
Kalk	10,663	9,239	10,146	
Talkerde	0,298	0,283	0,499	3,42 = 1
Kali u. Natron	2,215	2,969	1,221	
Wasser	5,270	5,270	5,270	4,72 = 1
	100,00	100,00	100,00.	

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$3RO, 4SiO_3, 6Al_2O_3 + 3HO = 3(CaO, NaO, MgO)SiO_3 + 3(2Al_2O_3, SiO_3) 3HO.$$

4 Aeq.	Kieselerde	2309,24	30,51 p. C.
6 „	Thonerde	3854,00	50,92 „
3 „	Kalk	1068,06	14,11 „
3 „	Wasser	337,44	4,46 „

Aus diesen Resultaten folgt, dass das untersuchte Mineral dem türkischen Emerylit gleich ist. Ungeachtet grosser Sorgfalt konnte in dem Mineral keine Zirkonerde nachgewiesen werden.

Corundellit.

Das dem vorigen Mineral zunächst stehende habe ich Corundellit genannt. Diese Species hat ihren äusseren Eigenschaften nach viele Aehnlichkeit mit der vorigen, in der Zusammensetzung findet aber ein bedeutender Unterschied statt. Es findet sich verbunden mit dem Corund und Smirgel von Unionville, Chester Country und Pensylvania. Die hier analysirte Probe ist mit D bezeichnet und stammte aus Chester Country. Sie bestand aus breiten, blätterförmigen Massen von weisslich gelber Farbe, anscheinend dem Hexagonalsysteme angehörend und mit Krystallen von Corund durchwachsen. Dieses Mineral war nicht elastisch, spröde, gemeinem Glimmer nicht unähnlich. Härte 3,5. Schwere 3. Vor dem Löthrohre dasselbe Verhalten wie das vorstehende Mineral. In keinem Mineral dieser Reihe liessen sich Reactionen auf Lithion oder Borsäure wahrnehmen. Die Reaction auf Fluor war schwach. Durch concentrirte Säuren wurde es selbst bei längerem Sieden nicht angegriffen, ausgenommen durch sehr concentrirte Schwefelsäure. Die qualitative Analyse zeigte Kieselerde, Thonerde, Kalk, Kali, Natron und Wasser, Spuren von Eisen und Fluor.

Folgende Analyse wurde von Herrn Crooke mit 1,389 Grm. der mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossenen Substanz ausgeführt:

			Sauerstoff.		
Kieselerde	0,496 =	35,708 p. C.	18,553 =	18,55 =	9
Thonerde	0,738	53,131	24,872	24,87	12
Kalk	0,101	7,271	2,042		
Kali	0,017	1,224	0,207	2,36 =	1
Natron	0,006	0,413	0,110		
Wasser u. Fluor	0,032	2,303	2,050	2,05 =	1
	1,390	100,068.			

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$3SiO_3,\ 4Al_2O_3,\ RO + HO = RO,\ SiO_3 + 2(2Al_2O_3, SiO_3) + HO.$$

Diese Formel erfordert:

		Aequivalent.		Gefunden.
3 Aeq.	Kieselerde	1731,94 =	36,31 p. C.	35,708
4 „	Thonerde	2569,32	53,87 „	53,131
1 „	Kalk	356,02	7,46 „	8,926
1 „	Wasser	112,48	2,36 „	2,303
		4769,76	100,00 p. C.	100,068.

Diese Species ähnelt dem Margarit; bei näherer Prüfung des Minerals wird sich zeigen, dass Margarit ein wasserhaltiges Mineral ist. Jetzt wird dasselbe als wassserfrei betrachtet und die in demselben enthaltenen Verhältnisse von Kieselerde und Thonerde sind von dem des vorliegenden Minerales verschieden. Hausmann in Göttingen fand:

Kieselerde	33,50 = 8 Aeq.		Kieselerde	4618,48	34,47 p. C.
Thonerde	58,00 = 12 „		Thonerde	7708,00	57,55 „
Kalk	7,50 = 3 „		Kalk	1068,06	7,98 „
Eisenoxydul	0,42			13394,54	100,00 p. C.
Mangan	0,03				
Talkerde	0,05				
	99,50.				

$$3RO,\ 12Al_2O_3,\ 8SiO_3 = 3RO,\ 2SiO_3 + 6(2Al_2O_3,\ SiO_3)$$

Diese Species Corundellit findet sich nicht nur in den obenerwähnten, breiten, blättrigen Massen, sondern auch in kleinen Schuppen in die Masse des körnigen Corunds von Unionville eingesprengt. Häufig zeigen diese Schuppen einen violetten Glanz. Dieser Stein ist schwierig zu zerbrechen, und der Corundellit hängt so fest an dem Muttergestein an, dass er nur schwierig von letzterem getrennt werden kann.

Euphyllit.

Dieses prachtvoll perlweisse Mineral findet sich mit Corund und schwarzem Turmalin in Unionville. Form, anscheinend he-

xagnol. Die Blätter lassen sich nicht so leicht trennen als bei dem Glimmer. Härte 3. Spec. Gewicht 2,963. Seiden- bis Perlglanz, an der Grundfläche vollkommener Perlenglanz, dem Heulandit ähnlich, vielleicht aber noch glänzender, als das genannte Mineral. Farbe rein weiss bis weisslich und meergrün. Blätter spröde, nicht elastisch nnd fast durchsichtig.

Vor dem Löthrohre schmilzt es an den Kanten dünner Blättchen und leuchtet stärker als ein anderes Glied dieser Species. Im Kolben erhitzt giebt es Wasser und die Fluorreaktion. Lithion und Borsäure waren nicht zu bemerken, wohl aber die gelbe Natronflamme.

Die qualitative Analyse dieses Minerales gab Kieselerde, Thonerde, Kalk, Talkerde Natron, Wasser und Fluor.

Die quantitative Analyse wurde von Herrn Crooke ausgeführt, welcher mit 1,378 Grm. durch Aufschliessen mit kohlensaurem Baryt folgende Resultate erhielt:

				Sauerstoff.	
Kieselerde	0,538	= 39,042 p. C.		20,28	= 15
Thonerde	0,708	51,378		23,99	18
Kalk	0,044	3,193	0,897		
Talkerde	0,015	1,088	0,421	1,54	1
Natron	0,012	0,871	0,223		
Wasser	0,063	4,593		4,08	3
	1,380	400,165.			

Die theoretische Zusammensetzung dieses Minerals würde demnach sein:

5 Aeq.	Kieselerde	2886,55	= 39,02 p. C.
6 „	Thonerde	3854,00	52,10 „
1 „	Kalk und Talkerde	319,38	4,52 „
3 „	Wasser	337,44	4,56 „
		7397,37	100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$5SiO_3, 6Al_2O_3, RO + 3HO = RO, SiO_3 + 2(3Al_2O_3, 2SiO_3) + 3HO.$$

Die bei dieser Analyse erhaltene Thonerde wurde genau doch ohne Erfolg auf Zirkonerde untersucht.

Die schönen Blätter dieses perlweissen Minerales gaben Veranlassung zu der Bezeichnung Euphyllit.

Es findet sich ferner ein anderes Mineral in dem blauen Corund von Nord-Carolina eingewachsen. Farbe, olivenbraun. Glasglanz, bis Perlglanz, glimmerähnlich. Es ist anscheinend hexagonal. Spaltbarkeit vollkommen. Blätter trennbar. Härte

·. Spec. Gewicht 2,94—3,008. Spröde, durchscheinend, wird lurch starke Säuren nicht angegriffen. Vor dem Löthrohr wird s weiss, leuchtet stark, schmilzt aber nicht. Es enthält eine Spur Fluor, die qualitative Analyse zeigte darin Kieselerde, Thonerde, Kalk, Natron und Wasser. Die zu geringe Menge des Minerals verhinderte eine vollständige quantitative Analyse. Soweit die Menge des Materials die Bestimmung gestattete, fanden sich, 36,369 Kieselerde, 42,373 Thonerde, 10,141 Kalk, 4,462 Talkerde, 1,448 Wasser, die Differenz ist Natron und Verlust. Natron sind ungefähr 5 p. C. darin enthalten.

Sollte sich bei Wiederholung der Analyse herausstellen, dass dieses Mineral ein neues ist, so schlage ich für dasselbe den Namen Klingmannit (von Klingmann, dem Entdecker dieses Minerals) vor.

Es standen mir keine Instrumente zu Gebote, um die optischen Eigenschaften dieser verschiedenen Mineralien untersuchen zu können. Es scheint mir aber nöthig, den Winkel zwischen ihren Polarisationsaxen zu messen, um sich zu überzeugen, ob die Unterschiede in ihrer Zusammensetzung auch einen Unterschied in dem Moleculargefüge bedingen.

II. Unionit.

Dieses Mineral hat viele Aehnlichkeit mit dem Scapolit oder Spodumen. Es findet sich eingesprengt in dem schwarzen Turmalin und in demselben auf das innigste mit dem Euphyllit verbunden. Glanz, Glasglanz. Farbe gelblichweiss bis weiss. Härte 6,0—6,5. Spec. Gewicht 3,2984. Spröde und leicht zu Pulver zu verwandeln. Mit Säuren gelatinirt es nicht. Vor dem Löthrohr wird es weiss, bläht sich auf, schmilzt zu einem weissen Email und giebt dabei ein glänzendes Licht von sich. Im Kolben erhitzt giebt es saures Wasser, das Glas wird dabei geätzt. Die qualitative Analyse zeigte Kieselerde, Thonerde, Talkerde und Natron. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen und durch den dabei entstehenden Verlust, Fluor wurde nicht besonders bestimmt. Behufs der quantitativen Analyse wurde dieses Mineral vermittelst kohlensaurem Baryt aufgeschlossen.

Die Analyse gab folgende Resultate (angewendet wurden 0,7335 Grm.)

		p. C.		Sauerstoff.
Kieselerde	0,32385 =	44,151		22,940 = 7
Thonerde	0,31000	42,263		19,763 = 6
Talkerde	0,05400	7,361	2,85	3,290 = 1
Natron	0,01270	1,731	0,46	
Wasser und Fluor	0,02590	3,522		
Verlust	0,00705	0,962		3,146 = 1
	0,73350	100,000.		

7 Aequiv. Kieselerde	4041,17	= 44,86	p. C.
6 „ Thonerde	3854,00	42,78	„
3 „ Talkerde	775,06	8,62	„
3 „ Wasser	337,44	3,74	„
	9007,67	100,00.	

$$3RO, 6Al_2O_3, 7SiO_3, 3HO = 3RO, SiO_3 + 6(Al_2O_3, SiO_3) + 3HO.$$

Die Formel und die Constitution dieses Minerales sind neu; ich schlage deshalb für dasselbe den Namen **Unionit** vor.

III. Monrolit, ein dem Wörthit ähnliches Mineral.

Dieses Mineral wurde mir von Vaux in Philadelphia zugeschickt. Obgleich es dem Pyknit im Allgemeinen ähnelt, zeigen doch die übrigen Eigenschaften, dass es ein von demselben ganz verschiedenes Mineral ist. Es findet sich in Monroe (New-York) in Sandstein mit Magneteisenstein, Feldspath, Glimmer, Pinit und gemeinem Granat. Farbe grün bis grünlich-grau. Struktur strahlig; diese Strahlen gehen von einem gemeinsamen Mittelpunkte aus und bilden Gruppen von 1—2 Zoll Durchmesser. Spaltbarkeit und Gestalt gleichen dem Sillimanit. Härte 7,25. Spec. Gewicht 3,045, 3,096, 3,07. Säulenförmig, strahlig. Vor dem Löthrohre in einem Kolben erhitzt, giebt es neutrales Wasser von sich; es ist unschmelzbar, löst sich langsam in kohlensaurem Natron, leicht in Borax und Phosphorsalz, und giebt in der Phosphorsalzperle ein Kieselerdeskelett mit geringer Reaktion auf Eisen. Die qualitative Analyse zeigte die Gegenwart von Kieselerde, Thonerde mit einer Spur von Eisen und Talkerde an. Es wurde mit kohlensaurem Kali und Aetzkali geschmolzen; die Analyse gab folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kieselerde	40,92	40,389	40,389
Thonerde	56,61	55,729	56,618
Talkerde	0,28	0,280	0,280
Wasser	3,09	1,840	2,794
	100,90	98,238	100,079.

Diese Analysen entsprechen

$$8SiO_3, 10Al_2O_3, 3HO.$$

Diese Formel erfordert:

8	Aequlv.	Kieselerde	4618,48 =	40,59 p. C.
10	„	Thonerde	6423,30 =	56,44 „
3	„	Wasser	337,44 =	2,97 „

Wir haben dann die Formel:

$$8(Al_2O_3, SiO_3) + 2Al_2O_3, 3HO.$$

Der Wörthit hat die Formel:

$$5(Al_2O_3, SiO_3) + Al_2O_3, 3HO,$$

entsprechend folgender Analyse:

Kieselerde	40,79
Thonerde	53,06
Wasser	4,63
Talkerde	0,88
	99,36.

Ich habe den Wörthit selbst nie gesehen, kann deshalb über die Aehnlichkeit dieser beiden Mineralien auch in anderer Beziehung kein Urtheil fällen. Ich schlage für das hier untersuchte Mineral den Namen Monrolit, von seinem Fundorte vor.

IV. *Ueber die Identität des Sillimanits, Fibrolits und Bucholzits mit dem Cyanit.*

Sillimanit wurde zuerst von Bowen im Jahre 1825 beschrieben und analysirt; dieser Chemiker zeigte, dass es ein Thonerdesilicat mit einem grösseren Gehalt an Kieselerde sei, als mit der Formel des Cyanits stimmt. Es wurde fernerhin analysirt von Dr. Muir in Dr. Thomsons Laboratorium und dabei eine beträchtliche Menge von Zirkonerde gefunden — eine Beobachtung, die von keinem späteren Analytiker bestätigt wurde. Seitdem wurde dieses Mineral analysirt von Connel, Norton, Staff, Hayes und Thomson, die neueste Analyse ist von Thomson, worin 45,65 p. C. Kieselerde gefunden wurden. Ich habe in Folgenden die Kieselsäuremengen, die in dem Sillimanit von den verschiedenen Analytikern gefunden wurden, zusammengestellt:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Bowen.	Muir.	Connel.	Norton.	Stoff.	Hayes.	Thomson.
42,67	38,67	36,75	37,40	37,36	42,60	46,65 p. C.

Die Ursache dieser verschiedenen Resultate liegt ohne Zweifel in der Schwierigkeit, eine vollständige Zersetzung des wasserfreien Thonerdesilicates zu bewirken. Die Zersetzung geschieht aber leicht entweder mit Hülfe von Aetzkali, das man zu der Mischung des kohlensauren Alkalis während des Schmelzens setzt, oder durch Aufschliessen mittelst Fluorwasserstoffsäure.

Zu der Analyse wurden besondere Krystalle ausgesucht. Die angewendete Quantität des Minerals betrug 7,755 Grm. Die Analyse gab folgende Resultate:

Kieselerde	0,292	=	37,653	p. C.
Thonerde	0,484	=	62,411	„
	0,776		100,064.	

						Theorie.
2 Aequiv.	Kieselerde	1154,62	=	SiO_3		37,47
3 „	Thonerde	1927,00	=	Al_2O_3		62,53
		3081,62				100,00.

Der Cyanit (Disthen) $2Al_2O_3 + 3SiO_3$ giebt genau dieselben Resultate.

Bucholzit ist der Name, welchen Brandes einem Minerale gab, das in Tyrol in festen Massen von faseriger Struktur und einer dem Disthen gleichkommenden Härte gefunden wurde. Es ist ein Thonerdesilicat. Thomson untersuchte ein Mineral aus Chester Country (Pensylvanien), das nach der Analyse Bucholzit zu sein schien. Ich war in Besitz von ächten Stücken des Minerals aus Chester und analysirte dasselbe mit folgenden Resultaten. Die angewendete Menge war gleich 0,561 Grm.

			I.		II.
Kieselerde	0,1925	=	34,31 p. C.		35,96 p. C.
Thonerde	0,3615		64,43		
Talkerde	0,0028		0,52		
Mangan	Spur		Spur		
	0,5568		99,26.		

Diese Resultate sind den mit dem Disthen erhltenen gleich. Prof. Shepard spricht in seinem Systeme die Ansicht aus, dass Bucholzit und Sillimanit dasselbe Mineral seien.

Es fand sich ferner zu Brandywine Springs (Delaware) ein Mineral, das unter den Namen Bucholzit und Fibrolit circulirte. Eine Probe dieses Minerals gab mir folgende Resultate:

1,0675 Grm. Substanz gaben:

Kieselerde	0,386	=	36,159	p. C.
Thonerde	0,679	=	63,525	„
	1,065		99,684.	

Dieses Mineral ist mithin mit dem Cyanit identisch. Geringe Mengen von Eisen und Mangan, die sich in den beiden Mineralien fanden, wurden bei der Analyse als unwesentlich ausser Acht gelassen.

Fibrolit Bournons. Dieses Mineral wurde zuerst von dem Garfen Bournon unterschieden, welcher es mit dem Korund Indiens und Chinas verbunden fand. Sein Name bezieht sich auf den fasrigen Charakter des Minerales. Chenevix fand bei der Analyse:

Kieselerde	38,00
Thonerde	58,25
	96 25.

Ungeachtet der Unvollkommenheit dieser Analyse zögerte doch Chenevix keineswegs, dieses Mineral dem Cyanit an die Seite zu stellen. Es stand mir eine Probe des Minerales vom Grafen Bournon zur Verfügung; die Analyse desselben (0,427 Grm. Substanz) gab:

Kieselerde	0,1551	=	36,309	p. C.
Thonerde	0,2665		62,415	
Talkerde	0,0030		0,702.	

Aus vorstehenden Analysen müssen wir den Schluss ziehen, dass Sillimanit, Bucholzit, Fibrolit und Cyanit (Disthen) mit einander identisch sind.

Es ist noch zu bemerken, dass der Andalusit dieselbe chemische Zusammensetzung wie der Disthen hat, der Andalusit krystallisirt aber in geraden rhombischen Säulen, während der Disthen in schiefen krystallisirt. Ohne Zweifel ist dies ein Beispiel von Dimorphismus; vielleicht ist dasselbe auch bei dem Staurotid der Fall.

Mein Zögling, Herr Georg Brush leistete mir bei vorstehender Untersuchung wesentliche Hülfe.

V. *Der Boltonit Shepard's und Thomson's Talkerdebisilicat.*

Das von Shepard mit dem Namen *Boltonit* bezeichnete Mineral findet sich bei Bolton (Massachusetts) in Kalk in unre-

gelmässigen Massen, selten nur krystallinisch, eingesprengt. Shepard giebt von diesem Mineral folgende Beschreibung: „Körnige Masse, Glasglanz, Farbe blaugrau, grauweiss, wachsgelb bis gelblich-weiss. An der Luft geht die dunklere Farbe in eine gelbe über.“ Dieser Farbenwechsel ist dem Mineral eigenthümlich, und oft ist ein Stück, das auf der einen Seite dunkelgrüngrau aussieht, auf der anderen hellgelb*); Härte 5,50. Spec. Gew. 3,008.

Shepard bemerkt in einer Notiz, dass er dieses Mineral für identisch hält mit einem andern, dass von Thomson unter dem Namen Talkerdebisilicat beschrieben worden ist.

Ich werde jedoch in Nachstehendem zeigen, dass der Boltonit Shepards und das Talkerdebisilicat Thomsons verschiedene Substanzen sind. Proben von Boltonit, die mir von Herrn Saemann zugestellt worden waren und der gelben Varietät dieses Minerales angehörten, gaben mir folgende Resultate:

			Sauerstoff.	
Kieselerde	46,062		23,23 =	8
Thonerde	5,667		2,64	1
Talkerde	38,149	14,76		
Eisenoxydul	8,632	1,95	= 17,14	6
Kalk	1,516	0,43		
	100,026.			

Die Formel:

$$8SiO_3, Al_2O_3, 18MgO = 2RO(SiO_3, Al_2O_3)$$

oder:

$$2(MgO, CaO, FeO), (SiO_3, Al_2O_3).$$

8	Aequiv.	Kieselerde =	370,08 =	46,556 p. C.
1	„	Thonerde	51,47	6,372
18	„	Talkerde	372,66	47,072
			794,91	100,000.

Betrachten wir die Thonerde als einen unwesentlichen Bestandtheil dieses Minerales, so erhalten wir ein Silicat der Talkerde und der anderen Basen, das nach der Formel

$$9RO, 4SiO_3$$

zusammengesetzt ist.

---

*) Saemann aus Berlin schreibt diese Farbenveränderung des Boltonits kleinen eingesprengten Körnchen von Magneteisenstein zu, welche, indem sie an der Luft sich verändern, die Farbe des Minerals in eine hellere umwandeln.

Thomsons Analyse und Beschreibung des Talkerdebisilicats zufolge hat das Talkerdebisilicat in den Eigenschaften und der Zusammensetzung die grösste Aehnlichkeit mit dem Pikrosmin **Haidingers**, so dass man beide als Varietäten eines Minerals betrachten kann. Dieses Mineral ist weiss, mit einem Stich ins Grüne, und weissem Striche. Es besteht aus einer Anhäufung prismatischer Krystalle. Glanz, Glasglanz. An den Kanten durchscheinend.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Kieselerde	56,64
Talkerde	36,52
Thonerde	6,07
Eisenoxyd	2,46
	101,69.

Diese Analyse zeigt, dass das Talkerdebisilicat von dem Boltonit durchaus verschieden ist.

VI. Nuttalit.

Der Nuttalit wurde von **Brooke** wegen seiner allgemeinen Eigenschaften, besonders wegen der Härte, Farbe und Kantenwinkel als eine Abart des Skopolits betrachtet. **Thomson** jedoch fand bei der Analyse eine vom Skopolit abweichende Zusammensetzung. Ich wurde deshalb veranlasst, das Mineral von Neuem zu analysiren und seine wahre Natur festzustellen.

Es wird zum Theil durch starke Salzsäure beim Erwärmen zersetzt, jedoch kann es nicht auf diesem Wege genau analysirt werden. G. **Stadtmüller** erhielt bei der Analyse folgende Resultate. Die Alkalien wurden durch Aufschliessen des Minerals vermittelst kohlensauren Baryts bestimmt.

Kieselerde	45,791
Thonerde	30,107
Eisenoxyd	1,861
Kalk	17,406
Kali	3,486
Natron, Mangan	Spuren
Wasser	1,630
	100,281.

Die einfache Analyse ist hinreichend, um uns zu überzeugen, dass der Nuttalit mit dem Skapolith identisch ist.

XXI.
Ueber die Darstellung einer krystallisirten salpetersauren Thonerde von ungewöhnlicher Beschaffenheit.

Vom
Fürsten zu *Salm-Horstmar*.

Es wurden auf folgende Weise grössere Krystalle von salpetersaurer Thonerde erhalten.

Thonerdehydrat, dargestellt durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss, etwas damit digerirt, mit kochendem Wasser gewaschen bis salzsaurer Baryt keine Trübung mehr gab, wurde nass vom Filter genommen und in Salpetersäure von 26,3 p. C. mit reichlichem Ueberschuss an Säure, in einem Platintiegel während der Digestion mit einem Uhrglas bedeckt, aufgelöst. Als nach vollständiger Auflösung die Flüssigkeit bis ungefähr auf ein Fünftheil abgedampft wurde, zeigten sich, bei dem Herunternehmen des Tiegels von der Lampe, auf der Oberfläche der Flüssigkeit einzelne Krystalle. Nachdem der Tiegel einige Augenblicke unter einer sehr kleinen Glasglocke gestanden hatte, erschien die Wandung des Tiegels ganz mit Krystallen bekleidet und nach völliger Erkaltung unter der Glocke, war der ganze Inhalt des Tiegels zu einer festen Krystallmasse erstarrt, auf deren Oberfläche sechsseitige Tafeln von etwa 3 Linien Durchmesser gleichsam eingravirt erschienen, dicht an einander gefügt wie ein Mosaïque.

Dieses Salz ist in Wasser so wie in Alkohol von 0,81 leicht auflöslich. Die Krystalle desselben erhielten sich im Winter bei trockner Luft in der warmen Stube ohne zu zerfliessen, als aber nach mehreren Tagen die Luft bei Regenwetter feuchter wurde, zerflossen sie. Es enthielt etwas Kali und scheint ein Doppelsalz zu sein.

Wird dieses Salz in wenig Wasser gelöst und bei sehr gelinder Wärme abgedunstet oder über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt es wieder, aber nicht so schön als wenn es in wenig Salpetersäure gelöst, über Aetzkali verdunstend, seine Krystalle bildet. Auf die letztere Weise wurden folgende Krystalle erhalten:

wenig geschobene vierseitige Tafeln — mit und ohne Abstumpfung der beiden spitzen Winkel, vollständig ausgebildete *unregelmässig sechsseitige Tafeln* an welchen *der weniger stumpfe* Winkel auf 106° annäherungsweise geschätzt werden konnte und dem stumpfen Winkel der vierseitigen Tafel entsprach.

Wurde dieses Salz zum zweiten Mal in Wasser gelöst, so krystallisirte es nicht mehr deutlich über Schwefelsäure, sondern erschien als eine concentrisch strahlige Masse, die gleichfalls an der Luft nicht zerfloss.

Wenn bei dem Abdampfen dieses in Wasser gelösten Salzes die Wärme zuletzt nicht sehr gelinde ist, so krystallisirt es nicht mehr, indem sich dann durch Blasenbildung eine Zersetzung anzeigt und dasselbe flüssig bleibt.

Eine Erscheinung, wenngleich wohl unabhängig von diesem Salze, muss hier noch bemerkt werden. Als die ganze Salzmasse noch in dem Platintiegel unter der Glasglocke stand und die Sonne darauf schien, hatte die innere Wandung des Tiegels vollkommen die Farbe des Goldes. Beim Aufheben der Glocke verschwand die Farbe und es zeigte sich dass gelbe Dämpfe von salpetriger Säure die Ursache der scheinbaren Färbung des Platins waren. In der Sonne kam die Erscheinung nach wenigen Augenblicken wieder zum Vorschein, wenn die Glocke wieder den Tiegel einschloss, dagegen bildeten sich im Schatten keine gelben Dämpfe. Da sich noch freie Salpetersäure in dieser Salzmasse befand; so ist die Zersetzung der Salpetersäure durch das Sonnenlicht unterstützt durch die Oberfläche des Platins sehr leicht zu erklären.

Das Salz selbst enthielt keine salpetrige Säure, denn in einem Probierglase mit Schwefelsäure übergossen, erschien keine Spur von Gasentwickelung, keine gelben Dämpfe. Es löste sich aber nicht auf in der Schwefelsäure, sondern wurde gallertartig und diese gallertartigen Klümpchen lösten sich weder in Wasser noch in Salzsäure, selbst im Kochen nicht.

XXII.
Ueber die in der Porcellanmalerei angewendeten rothen Farben.

Von
Salvétat.

(*Ann. de chim. et de phys. XXVII, 333*)

Gewöhnlich stellt man die in der Porcellanmalerei angewendeten rothen Farben vermittelst Eisenoxyd dar, das je nach der Nuance, die man zu erhalten wünscht, einer verschiedenen Temperatur ausgesetzt worden ist. Es ist bekannt, dass die Nuance des Eisenoxydes vom Orangeroth bis zum Dunkelvioletten variiren kann. Man mengt das Oxyd des gewünschten Tones mit der dreifachen Gewichtsmenge eines Flusses, der aus 1 Th. Borax, 2 Th. Sand und 6 Th. Mennige besteht, und reibt das Gemenge, ohne es zu schmelzen.

Trotz der leichten Darstelllungsweise des reinen Eisenoxydes gehören die in der Porcellanmalerei angewendeten rothen Farben zu denjenigen, die nur ausserordentlich schwierig mit allen erforderlichen Eigenschaften bereitet werden können.

Das erste schöne Roth wurde von Dihl dargestellt, welcher wie man angiebt, das zur Darstellung erforderliche Oxyd aus Preussen kommen liess; Bourgeois, ein geschickter Chemiker in Paris stellte dasselbe ebenfalls von grosser Schönheit dar. Das vorzüglichste Roth wurde aber von Pannetier erhalten, welches auf den Meisterwerken der Frau Jaquotot stets noch die Bewunderung der geschicktesten Maler erregt.

Die Reihe der rothen Farben Pannetiers besteht aus eilf Nuancen, die bei dem Orange beginnen und zu dem Grau nach folgender Ordnung absteigen:

	Nomenklatur von Sévres.
Orange	No. 55 Orangeroth
Roth No. 1	No. 56 Capucinerroth
Roth No. 2	No. 58 Blutroth
Roth No. 3	No. 62 Fleischroth
Roth No. 4	No. 63 Carminroth
Roth No. 5	No. 64 Lackroth
Violett No. 6	No. 66 Blassviolett
Violett No. 7	No. 66 Violett
Violett No. 8	No. 66 Dunkelviolett
Violett No. 9	No. 66 Sehr dunkelviolett
Eisengrau No. 10	No. 66 Eisengrau.

Die Nuancen bilden, von der ersten bis zur letzten, eine Reihe, welcher man wohl zuweilen nahe kam, welche man aber meist, besonders in den äusseren Gliedern, nicht erreichte. Ich glaubte, dass es nicht ohne Interesse sein würde zu erfahren, ob man dem Eisenoxyd allein diese schwächere Nuance, die bei dem Orangeroth No. 55 beginnt und bei dem Eisengrau No. 66 endigt, geben könne. Es schien mir ferner von Nutzen, zu wissen, ob die von allen Chemikern angewendeten Flussmittel mit dem von Pannetier benutzten identisch wären, da die Vorzüge des letzteren kaum zu bezweifeln sind. Endlich wünschte ich mir klar darüber zu werden, ob die in den Lehrbüchern der Chemie angegebenen relativen Verhältnisse zwischen dem Flussmittel und dem gefärbten Körper die richtigen seien.

Diese verschiedenen Gründe veranlassten mich die rothen Farben Pannetier's zu analysiren; das Resultat meiner Arbeit, welches ich in folgendem veröffentliche, gestattete das Roth in der Porcellanmalerei zu Sévres wesentlich zu verbessern.

I. *Orangeroth* (Pannetier) — No. 55. *Orangeroth* (Sèvres) *Orange*.

Diese Farbe entspricht in ihrer Nuance „dem Orange des ersten chromatischen Kreises von Chevreul"; früher bezeichnete ich dieselbe auf diese Weise.

Es ist mir, ausser Pannetier kein anderer Chemiker bekannt, der mittelst des Eisens eine sich so sehr dem Orange nähernde Farbe erhalten hätte. Alle Versuche, die ich früher

mit Hülfe von reinem Eisenoxyd anstellte, gaben mir stets eine zu rothe Farbe, welche sich dem Capucinerroth näherte. Die Analyse zeigte, dass in dem Orange von Pannetier Zinkoxyd enthalten war; diese Beimenguug erklärt übrigens vollkommen den ockrigen Ton der Farbe. Wenn man diese Farbe mit dem Orange des ersten chromatischen Kreises von Chevreul vergleicht, so erscheint das Orange von Pannetier in der That durch Spuren von Braun geschwächt.

Durch Behandeln der Farbe mit Flusssäure entdeckte ich darin: Kieselerde, Borsäure, Natron, Bleioxyd, welche Körper den Fluss bildeten und Eisenoxyd, Zinkoxyd und Spuren von Thonerde als färbende Körper des Flussmittels.

Die quantitative Analyse wurde auf folgende Weise angestellt. Die Farbe wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die aufgeschlossene Substanz in Salpetersäure gelöst. Die zur Trockne abgedampfte Lösung gab zurückbleibende Kieselerde, die auf einem Filter gewaschen, darauf geglüht und gewogen wurde.

In die filtrirte Lösung wurde ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch eine grosse Menge von Schwefelblei, gemengt mit Schwefel von der Reduction des Eisenoxydes durch Schwefelwasserstoff herrührend, gefällt wurde. Das mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschene Schwefelblei wurde mit kochender Salpetersäure behandelt, geglüht, von neuem mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure behandelt, wieder geglüht und gewogen. Aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Bleioxydes wurde die Menge des Bleioxydes berechnet.

Die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, darauf durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium gefällt, und mit letzterem vier und zwanzig Stunden lang digerirt, um eine Fällung der Borsäure zu vermeiden. Das so erhaltene Schwefeleisen und Schwefelzink wurde mit schwefelammoniumhaltigen Wasser ausgewaschen und darauf mit mässig concentrirter Salzsäure behandelt. Die Lösung wurde filtrirt, mit Salpetersäure gekocht, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, und darauf durch Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag, aus Eisenoxyd und Thonerde bestehend, wurde

nach den bekannten Methoden getrennt. Es waren übrigens nur Spuren von Thonerde vorhanden.

Die ammoniakalische Lösung wurde durch Schwefelammonium gefällt, das entstandene Schwefelzink ausgewaschen, aufgelöst und mittelst kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde geglüht und gewogen. Die vom Schwefelzink und Schwefeleisen befreite Flüssigkeit enthielt weder Kalk noch Talkerde.

Es stand mir zu wenig Substanz zu Gebote, um das Alkali und die Borsäure direct bestimmen zu können. Beide Körper wurden deshalb durch Differenz bestimmt und der Verlust als aus Borax bestehend, angesehen. Aus folgender Analyse geht hervor, dass diese Annahme gegründet war.

In dieser Farbe waren enthalten:

	In 0,3900 Grm.	In 100 Theilen.
Kieselerde	0,0680	17,48
Bleioxyd	0,2010	51,54
Borax	0,0510	13,08
Eisenoxyd	0,0550	14,10
Zinkoxyd	0,0150	3,80
Thonerde	Spuren	Spuren
	0,3900	100,00.

Als ich nach diesen Verhältnissen eine Verbindung mischte, erhielt ich ohne Mühe das Orange von Pannetier, welches ich bis jetzt, bei Anwendung von reinem Eisenoxyd nicht erhalten konnte.

Zur Darstellung dieser Farbe mischt man kalt bereitete salzsaure Lösungen von 10 Theilen metallischem Eisen und 5 Theilen destillirtem Zink, fällt mittelst kohlensaurem Natron, wäscht aus und wartet mit dem Trocknen, bis durch die Luft und den Sauerstoff des Waschwassers das im Augenblicke der Fällung grünliche Pulver in rothes Oxyd übergegangen ist. Es wird dann getrocknet, in der Dunkelrothglühhitze geglüht und endlich mit einem Theile Orangeroth (viertes Oxyd) auf einen Theil des vorstehenden Zinkoxydes gemischt.

Letztere Verbindung wird mit einem Flussmittel gemengt, das aus 1 Theil Sand, $\frac{1}{2}$ Theil. geschmolzenem Borax, 3 Theilen Mennige besteht, in dem Verhältniss von 475 Th. Fluss auf 100 Th. Oxyd. Ich bemerke hierbei, dass das überschüssig zugesetzte Flussmittel zum Zweck hat, die Entwickelung der dem

kieselsauren Blei- und Eisenoxyd eigenthümlichen gelben Farbe, deren Bildung ich schon früher ein mal bemerkt habe, zu begünstigen.

II. Roth No. 1 (Pannetier). — No. 56. *Capucinerroth* (Sèvres). *Viertes Orangeroth.* — *Erster chromatischer Kreis* (Chevreul).

Dieses Roth, das dem Augenschein nach, weniger Gelb als das vorstehende enthält, nähert sich folglich mehr dem reinen Roth, das dem vierten Orangeroth des ersten chromatischen Kreises von Chevreul entspricht. Man erhält es ziemlich leicht mit reinem Eisenoxyd. Bis jetzt ist es dasjenige dem Orange sich am meisten nähernde Roth, das vermittelst wasserfreiem und reinem Eisenoxyd erhalten werden kann. Ich sage wasserfreiem und reinem Eisenoxyd, denn Eisenoxydhydrat, in welchem Wasser durch Zinkoxyd und vielleicht auch durch andere Metalloxyde ersetzt sein kann, ohne dass die Farbe selbst in der lebhaften Rothglühhitze wesentlich verändert wird, bildet eine mehr gelbe Nuance, die unter dem Namen *Ocker* oder *Gelbbraun* bekannt ist.

Die Analyse zeigt in diesem Roth mit Ausnahme des Zinkoxydes dieselben Elemente als in dem vorstehenden. Es fanden sich ebenfalls einige Spuren von Thonerde.

Die Analyse wurde so ausgeführt, dass das Natron direkt bestimmt wurde. Es wurde angenommen, dass das Natron darin als Borax enthalten sei. Die Kieselerde wurde durch Differenz bestimmt.

Die gepulverte Substanz wurde mittelst Flusssäure aufgeschlossen. Die zur Trockne verdampften Fluormetalle wurden in schwefelsaure Salze verwandelt, und die angesäuerte Auflösung der letzteren mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Wie vorher wurde das Bleioxyd als schwefelsaures bestimmt. Das überschüssige Schwefelwasserstoffgas wurde ausgetrieben, das Eisen durch einen Chlorgastrom höher oxydirt und darauf durch Ammoniak gefällt. Das Eisenoxyd wurde von der Thonerde auf die schon angegebene Weise gefälllt.

Die vom Blei, der Thonerde und dem Eisen befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft; der in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geschmolzene Rückstand wurde

gewogen. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Natrons wurde die Menge des Natrons berechnet, welche dem Borax entsprach Es waren weder Kalk noch Talkerde vorhanden:

Die Resultate der Analyse waren:

	In 1,0 Grm.	In 100 Th.
Kieselerde	0,1660	16,60
Bleioxyd	0,5039	50,39
Borax	0,1251	12,51
Eisenoxyd	0,2050	20,50
Thonerde	Spuren	Spuren
	1,0000	100,00.

Eisenoxyd von der angegebenen Nuance wird dargestellt, indem man bei der möglichst niedrigen Temperatur schwefelsaures Eisenoxydul glüht. Die Temperatur darf nicht höher als 800° C. sein. Es ist keineswegs nachtheilig, ja selbst vorzuziehen, die Temperatur nicht so weit zu steigern. Das Oxyd wird mit warmem Wasser gewaschen und darauf getrocknet.

III. *Roth No. 2.* (Pannetier). — No. 58. *Blutroth* (Sèvres). *Orangeroth No. 3. Erster chromatischer Kreis* (Chevreul).

Das Blutroth ist röther und enthält, dem Augenschein nach, weniger gelb als das Capucinerroth; es entspricht dem Orangeroth No. 3 des erten chromatischen Kreises von Chevreul.

Man stellte es dar, indem man schwefelsaures Eisenoxydul bei etwas höherer Temperatur zersetzt, als bei der Darstellung des Orangerothes No. 4 erforderlich ist.

Die qualitative Analyse zeigte in diesem Oxyde die Gegenwart keiner andern Oxyde, als der, welche sich in dem Roth No. 1 vorfinden.

Die quantitative Analyse wurde auf dieselbe Weise, wie die des Orangerothen, mit Ausnahme der Veränderung, die durch die Abwesenheit des Zinkoxydes nothwendig wurde, ausgeführt. Ganz dieselbe Methode wurde auch für die Analyse der rothen Farben No. 3, 4, 5, 6, 7 und 8 angewendet.. Es wird daher nicht nöthig sein, nochmals auf diese zurückzukommen. Der Borax wurde in allen diesen Fällen durch Differenz bestimmt.

Die Zusammensetzung des Roth No. 2 war folgende:

	In 1 Grm.	In 100 Grm.
Kieselerde	0,1690	16,90
Bleioxyd	0,4951	49,51
Borax	0,1339	13,39
Eisenoxyd	0,1970	19,70
Thonerde	0,0050	0,50
	1,0000	100,00.

IV. Roth No. 3. (Pannetier) — No. 62. *Fleischroth* (Sévres). *Orangeroth No. 2.* — *Erster chromatischer Kreis* (Chevreul).

Das Fleischroth giebt schon durch seine Benennung seinen Farbenton zu erkennen. Es ist röther als das vorstehende und entspricht dem Orangeroth No. 2 des ersten chromatischen Kreises von Chevreul. Es ist das reinste Roth, das in der Porcellanmalerei angewendet wird. In dem Roth No. 3 Pannetier's fanden sich:

	In 1,0 Grm.	In 100 Th.
Kieselerde	0,1660	16,60
Bleioxyd	0,4918	49,18
Borax	0,1422	14,22
Eisenoxyd	0,2000	20,00
Thonerde	Spuren	Spuren
	1,0000	100,00.

V. Roth No. 4. (Pannetier) — No. 63. *Carminroth* (Sévres).

Die Bezeichnungsweise von Sèvres zeigt ziemlich genau die Nuance der betreffenden Farbe. Es gilt dies für dieses Roth so wie für alle folgenden Farben. Ich fand in

	1,0 Grm.	In 100 Th.
Kieselerde	0,1630	16,30
Bleioxyd	0,5002	50,02
Borax	0,1368	13,68
Eisenoxyd	0,2000	20,00
Thonerde	Spuren	Spuren
	1,0000	100,00.

VI. Roth No. 5. (Pannetier) — No. 64. *Lackroth* (Sèvres).

	In 0,500 Grm.	In 100 Theilen.
Kieselerde	0,0820	16,40
Bleioxyd	0,2472	49,44
Borax	0,0798	15,96
Eisenoxyd	0,0910	18,20
Thonerde	Spuren	Spuren
	0,5000	100,00.

VII. *Eisenviolett No. 6.* (Pannetier). — No. 66. *Blasses violett* (Sèvres).

	In 0,9380 Grm.	In 100 Theilen.
Kieselerde	0,1580	16,85
Bleioxyd	0,4752	50,66
Borax	0,1188	12,66
Eisenoxyd	0,1860	19,83
Thonerde	Spuren	Spuren
	0,9380	100,00.

Diese Farbe, so wie die folgenden, werden im Handel mit dem Namen „Eisenviolett" bezeichnet.

VIII. *Eisenviolett* No. 7 (Pannetier). — No. 66 *A. Röthlich-violett* (Sèvres).

	In 0,8300 Grm.	In 100 Theilen.
Kieselerde	0,1360	16,39
Bleioxyd	0,4193	50,52
Borax	0,0997	12,01
Eisenoxyd	0,1750	21,08
Thonerde	Spuren	Spuren
	0,8300	100,00.

Alle diese Oxyde werden durch immer stärkeres Erhitzen des von der Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls Eisenoxydes erhalten.

IX. *Eisenviolett* No. 8 (Pannetier). — No. 66. *B. Dunkel-röthlich-violett* (Sèvres).

In lebhaftem Feuer geglühtes reines Eisenoxyd kann keinen dunkleren Ton erzeugen als das Violett No. 7, das die Grenze der Intensität ist, zu welcher man vermittelst Eisenoxyd, ohne Mithülfe anderer Oxyde gelangen kann. Alle Versuche, ein dunkleres Violett zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Ich wurde deshalb veranlasst, in dem Violett No. 8 fremde Beimischungen zu vermuthen; ich fand darin Mangan.

Die Analyse wurde wie Oben ausgeführt. Eisenoxyd und Manganoxyd wurden nicht getrennt. Es fanden sich:

	In 0,4950 Grm.	In 100 Theilen.
Kieselerde	0,0820	16,56
Bleioxyd	0,2480	50,09
Borax	0,0760	15,36
Eisen- u. Manganoxyd	0,0890	17,99
Thonerde	Spuren	Spuren
	0,4950	100,00.

X. *Eisenviolett* No. 9 (Pannetier). — No. 66. *C. Sehr dunkles Röthlich-Violett* (Sèvres).

Der Ton dieser Farbe ist so dunkel, dass das Auge nur eine Spur von Blau entdecken kann. Diese Farbe enthält ebenfalls Manganoxyd und zwar in grösserer Menge als die vorhergehende.

Die Analyse wurde auf die schon beschriebene Weise ausgeführt. Eisen- und Manganoxyd wurden von einander durch bernsteinsaures Ammoniak unter Beobachtung der gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln getrennt.

Es fanden sich:

	In 1,000 Grm.	In 100,00 Th.
Kieselerde	0,1640	16,40
Bleioxyd	0,5060	50,60
Borax	0,1214	12,14
Eisenoxyd	0,1871	18,71
Manganoxyd	0,0215	2,15
Thonerde	Spuren	Spuren
	1,0000	100,00.

XI. *Eisengrau* No. 10 (Pannetier). — No. 66. *D. Eisengrau* (Sèvres).

Diese Farbe ist eine sehr häufig angewendete. Da ihre Nuance ziemlich schwarz und intensiv ist, so bietet sie den Portraitmalern grosse Vortheile dar. Sie enthält kein Kobaltoxyd, aber ziemlich viel Manganoxyd. Die Analyse gab folgende Resultate:

	In 0,9100 Grm.	In 100 Theilen.
Kieselerde	0,1555	17,09
Bleioxyd	0,4306	47,30
Borax	0,1548	17,01
Eisenoxyd } Manganoxyd }	0,1692	18,60
Thonerde	Spuren	Spuren
	0,9100	100,00.

Die Oxyde, die zur Darstellung dieser Farben dienen, werden auf dieselbe Weise, wie die zur Bereitung der früheren Farben dargestellt. Das Zumischen des Mangans muss ziemlich sorgfältig vor sich gehen. In einer besonderen Abhandlung, in welcher ich den Einfluss der Molecularverhältnisse auf die Eigenschaften mehrerer Metalloxyde anführen werde, wird von dem Zustande, in welchem sich das Mangan am besten zum Zumischen eignet, die Rede sein.

Aus der vorstehenden Analyse folgt, dass die Eisenfarben Pannetier's fast alle aus denselben Elementen und in gleichen Verhältnissen gemengt bestehen. Das schmelzbare Princip bleibt dasselbe und nur die färbende Substanz variirt in der Farbe.

Das Mittel aller angeführten Analysen ist aus folgenden Zahlen zu ersehen:

	Verhältnisse.			Verhältnisse.	
Kieselerde	1	16,72	80,47	4	Flussmittel
Bleioxyd	3	49,93			
Borax	$\frac{3}{4}$	13,82			
Oxyde, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Al_2O_3, ZnO	$\frac{3}{4}$	19,53	19,53	1	Oxyd
		100,00	100,00	5	

Geht man von den eben angegebenen Verhältnissen aus, so giebt die Berechnung:

	Verhältnisse.			Verhältnisse.	
Kieselerde	1	16,85	80	4	Flussmittel
Bleioxyd	3	50,55			
Borax	$\frac{3}{4}$	12,60			
Oxyde, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Al_2O_3, ZnO	$\frac{3}{4}$	20,00	20	1	Oxyd
		100,00	100	5	

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau überein. Nur der Borax ist in den gefundenen Zahlen in kleinem Ueberschusse vorhanden. Bei zwei direkten Bestimmungen des Borax fand ich **12,51** und **12,12**, welche Zahlen sich den durch Berechnung gefundenen nähern und deshalb als die der Wahrheit am nächsten kommenden, angenommen werden müssen.

Nachdem wir die Zusammmensetzung der rothen Farben ermittelt hatten, verglichen wir dieselben mit denen anderer Chemiker. Letztere waren zusammengesetzt aus:

	Verhältnisse.			Verhältnisse.
Kieselerde	1	16,67	75	3
Bleioxyd	3	50,00		
Borax	$\frac{1}{2}$	8,33		
Eisenoxyd	$\frac{1}{2}$	25,00	25	1
		100,00	100	4

Wenn man diese Zahlen mit den vorhergehenden vergleicht, so muss man annehmen, dass die Quantitäten des Bleies und Sandes constant bleiben, und dass eine gewisse Quantität des Oxydes in den ersten durch eine gleiche Gewichtsmenge von Borax ersetzt ist. Daher rührt die Schmelzbarkeit der Farbe.

Der Unterschied zwischen beiden Farbenreihen lässt sich noch deutlicher hervorheben.

In den Farben Pannetier's besteht der Fluss aus 1 Sand, ¾ Borax, 3 Mennige; dieser Fluss ist schmelzbarer als der mit ½ Borax. In denselben Farben findet man auf 1 färbendes Oxyd 4 Flussmittel, während man in den übrigen Farben auf 1 färbendes Oxyd nur 3 Th. Flussmittel findet.

Ich betrachte nur den Glanz und die Lebhaftigkeit der Nuance; ich glaube, dass diese Frage hinsichtlich dieser beiden Eigenschaften vollständig gelöst ist.

Ich habe schon erwähnt, dass der Unterschied in der Nuance des Eisenoxydes von der Temperatur abhängt, bei welcher dasselbe geglüht worden ist. Ie höher die Temperatur war, desto stärker ist der Ton. Ich erinnere daran, dass alle Farben, die das Oxyd annimmt, zwischen dem Orange und dem Violett liegen. Je niedriger die Temperatur war, je mehr geht die Farbe ins Gelbe, je höher sie war, je blauer fällt die Farbe aus.

Die Farbe wird um so reiner werden, je mehr das Oxyd, aus welchem sie erzeugt wurde, aus identischen Molecülen, d. h. aus solchen, die bei derselben Temperatur verändert wurden, besteht. Die Nuance wird deshalb vollkommen rein werden müssen, wenn alle Moleküle, die zu ihrer Entwickelung nothwendige Temperatur erhalten haben.

Ein Hauptumstand bei der Erzeugung einer guten Farbe besteht daher darin, dieselbe nur aus Oxydtheilchen zusammenzusetzen, die bei einer gleichen Temperatur erhitzt worden sind. Man erreicht diesen Zweck sehr leicht, wenn man nur kleine Quantitäten auf einmal anwendet und die Masse beständig rührt. Das Feuer wird unterbrochen, wenn die Temperatur lange genug eingewirkt hatte; man prüft dann alle darauf folgenden Präparate und mischt nur diejenigen, die gleiche Nuance haben. Dazu ist aber ein sehr geübtes Auge erforderlich.

Ich untersuchte ferner die Rolle der Thonerde, welche einige Chemiker als besonderes vortheilhaft und für die leichte Darng der rothen Farben, selbst für unerlässlich halten. fe meiner Untersuchungen konnte ich mich leicht übern, dass dem nicht so ist. Die rothen Farben Pannetier's, it Ausnahme des Orange, in welchem ich eine be-

trächtliche Menge Thonerde, das Zinkoxyd vertretend, gefunden habe, nur Spuren von Thonerde. Von mir ferner dargestellte Oxyde, welche eine gewisse Menge Thonerde enthielten zeigten durchaus keinen Vorzug vor solchen, die keine Thonerde enthielten.

Um in dieser Beziehung keinen Zweifel übrig zu lassen, untersuchte ich vier Proben von Colcomb Bourgeois. Diese vier Proben enthielten:

	No. 1. Orange.	No. 2. Roth.	No. 3. Lack.	No. 4. Violett.
Sand	6,80	7,04	2,80	9,00
Eisenoxyd	88,00	85,66	82,70	76,00
Thonerde	5,00	7,04	14,00	14,40
Kalk	—	—	—	0,50
Verlust	0,20	0,26	0,50	0,10
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ich mengte diese Proben mit vier Theilen Fluss von Pannetier, und brannte die so zubereiteten Farben auf Porcellan von Sèvres auf. Das Resultat war nicht anders als das mit den nicht thonerdehaltigen Farben bereitete; und doch war die Menge der Thonerde, besonders bei 3 und 4 nicht unbeträchtlich.

Ich will indess der Thonerde nicht allen Werth absprechen; vielleicht hat sie in der Miniatur- und Oelmalerei die Eigenschaft, die Farbe zu verdünnen oder lebhafter zu machen, bei der Darstellung verglasbarer Farben ist sie aber ohne Nutzen.

Ich glaube in vorstehender Abhandlung gezeigt zu haben:

1) Dass die rothen Farben Pannetier's leichter schmelzbar als die der anderen Chemiker sind; sie bestehen aus einem leicht schmelzbaren Fluss und enthalten weniger färbendes Princip; ich lehrte die Zusammensetzung dieses Flusses und die Verhältnisse kennen, in welchen derselbe mit dem Oxyd gemengt werden muss;

2) dass das reine Eisenoxyd, je nach der Temperatur, der es ausgesetzt wurde, vom Orangeroth bis zum Rothviolett variiren kann; um diese beiden Endpunkte überschreiten zu können, muss man zu dem Eisenoxyd Zinkoxyd und Thonerde in bestimmten Verhältnissen um Orange, und Manganoxyd in steigenden Verhältnissen um Violett von jeder Nuance zu erzeugen, zusetzen;

3) dass Thonerde, der gewöhnlichen Ansicht entgegen, ohne Einfluss auf die Reinheit und Lebhaftigkeit der Farbe, die das Eisenoxyd bei einer bestimmten Temperatur annimmt, zu sein scheint.

XXIII.

Ueber die quantitative Bestimmung des Antimons.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Akademie.)

Die antimonichte Säure (Antimonoxyd, $\dot{S}b + 3O$) kann auf eine ähnliche Weise wie die arsenichte Säure vermittelst einer Goldauflösung bestimmt werden. Die Methode erfordert indessen mehr Vorsichtsmaassregeln als die Bestimmung der arsenichten Säure. Denn neben dem reducirten Golde scheidet sich Antimonsäure aus, die, ist sie einmal ausgeschieden, sehr schwer in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Man muss daher der Ausscheidung derselben durch eine bedeutende Menge von vorher hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure zuvorkommen.

Trennung des Antimons vom Zinn. — Der Verfasser hatte schon früher eine Methode der Scheidung beider Metalle angegeben (d. Journ. XLIV, 117). Sie besteht darin, das Antimon als antimonsaures Natron durch Wasser von der Auflösung des Zinns in Natronhydrat zu scheiden. Da aber das antimonsaure Natron nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist, so giebt die Methode ein nicht ganz genaues Resultat.

Man erhält ein genaueres, wenn man zur Trennung des antimonsauren Natrons vom zinnsauren Natron verdünnten Weingeist anwendet.

Sollen in einer Legirung die beiden Metalle von einander geschieden werden, so wird dieselbe erst durch Salpetersäure vollständig oxydirt. Die erhaltenen Oxyde, von welchen die Salpetersäure durch gelindes Glühen verjagt wird, werden

einem Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, und darauf Weingeist hinzugefügt. Zum Auswaschen des antimonsauren Natrons bedient man sich eines verdünnten Weingeistes.

Die alkoholische Auflösung des zinnsauren Natrons wird einer gelinden Wärme ausgesetzt, um den grössten Theil des Weingeistes zu verjagen; dann wird sie mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und durch Schwefelwasserstoffgas das Zinn als Schwefelzinn gefällt, das in Zinnoxyd verwandelt wird.

Das antimonsaure Natron wird in einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure aufgelöst, und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon niedergeschlagen.

Trennung des Antimons vom Zinn und Arsenik. — Die Metalle werden durch Salpetersäure oxydirt, die oxydirte Masse zur Trockniss abgedampft, und darauf in einem Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und mit verdünntem Weingeist behandelt. Es bleibt antimonsaures Natron ungelöst, das mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und darauf in einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure aufgelöst wird, aus welcher Lösung man das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon fällt.

Aus der vom antimonsauren Natron getrennten Flüssigkeit ist es kaum nöthig, den Alkohol durch Erhitzen zu verjagen. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure und ohne das gefällte arseniksaure Zinnoxyd abzufiltriren, leitet man durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas. Die gefällten Schwefelmetalle trennt man nach einer Methode, die der Verfasser vor einiger Zeit beschrieben hat. (S. d. Journ. Bd. XLIX, S. 166.)

Trennung der antimonichten Säure von der Antimonsäure. — Beide Säuren können in ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer Goldauflösung ihrer Menge nach bestimmt werden. Die Goldauflösung ist auch ein gutes Mittel, um die Gegenwart der antimonichten Säure bei Anwesenheit von grösseren Mengen von Antimonsäure zu finden. Aber ein empfindlicheres Reagens für die Gegenwart der antimonichten Säure als das Goldchlorid ist die Auflösung des salpetersauren Silber-

zeigen. Wenn man zu einer Auflösung der [illegible] Säure in Kali [illegible] eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen [illegible] Niederschlag. Derselbe ist in [illegible] entsteht dies dem Niederschlage [illegible] Kalilösung gelöst worden ist. In einer Auflösung des antimonsauren Kalis erhält man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von antimonsaurem Silberoxyd, der einen Stich ins Gelbliche hat. Enthält die Auflösung freies Kali, so ist die Fällung durch zugleich niedergeschlagenes Silberoxyd braun. Beide Niederschläge sind in Ammoniak vollständig auflöslich. Enthält aber die Auflösung nur die geringste Menge von antimonichter Säure, so bleibt, wenn der Niederschlag mit Ammoniak behandelt wird, eine schwarze Fällung ungelöst.

XXIV.

Ueber die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure.

Herr H. Rose berichtete in der Sitzung der Berl. Akademie vom 15. Oktobr. 1849 über eine Arbeit des Herrn Fleitmann, diesen Gegenstand betreffend, folgendes: Graham, der zuletzt die Verbindungen der Phosphorsäure genauer untersuchte, stellte drei verschiedene Modificationen derselben auf. Er gab ihnen die Namen: gewöhnliche, Pyro- und Metaphosphorsäure.

In einer kürzlich publicirten Arbeit zeigten Fleitmann und Henneberg, dass neben den 3 Modificationen Graham's noch 4 andere Modificationen mit gleicher Berechtigung wie jene eine Unterscheidung als besondere Säuren verlangen könnten. Zwei dieser Säuren reihten sich gemäss ihrer Sättigungscapacität der von Graham aufgestellten Reihe als intermediäre Glieder ein, die beiden andern dagegen besassen ganz dieselbe Sättigungscapacität wie die Metaphosphorsäure und wurden von ihnen als besondere Modificationen dieser Säure betrachtet.

Herr Fleitmann hat die in Giessen begonnene Untersuchung im Laboratorium des Prof. H. Rose fortgesetzt und

ist in Betreff der Submodificationen der Metaphosphorsäure zu neuen Resultaten gelangt.

Wird gewöhnliche Phosphorsäure mit einem gleichen Aequivalent Natron bis zur Vertreibung des basischen Wassers zusammen erhitzt, so hängt es von der Art und Weise der Erhitzung ab, welche der drei Modificationen der Metaphosphorsäure, die Fleitmann und Henneberg als besondere Säuren nebeneinandergestellt haben, man erhält. Wird die Mischung geschmolzen und rasch abgekühlt, so entsteht das gewöhnliche unkrystallisirbare, zerfliessliche metaphosphorsaure Natron Graham's. Das lösliche krystallisirbare Salz von Fleitmann und Henneberg bildet sich neben dem vorhergehenden Salze beim ganz allmählichen Erkalten der geschmolzenen Verbindung. Die dritte Modification, deren Natronverbindung in Wasser und verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist, entsteht, wenn die Mischung nicht geschmolzen und bloss bis zu einer Temperatur von 300° erhitzt wird.

Ganz verschieden von diesem Verhalten der Phosphorsäure ist dasselbe, wenn letztere statt mit Natron mit irgend einer anderen Base zusammengeschmolzen oder erhitzt wird.

Fleitmann hat dieses verschiedene Verhalten zum Gegenstand einer genaueren Untersuchung gemacht und ist dabei zu den überraschenden Resultaten gelangt, dass während nur wenige Basen das Natron zur Bildung der einen oder andern der drei bekannten Modificationen der Metaphosphorsäure zu vertreten vermögen, andere Basen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure die Entstehung von *neuen* Submodificationen bewirken.

Die Verbindungen, die man beim Zusammenschmelzen der Phosphorsäure mit den übrigen Basen erhält, sind alle in Wasser und verdünnten Säuren vollkommen unlöslich. Der Weg, den Fleitmann zur Erforschung der in diesen Verbindungen enthaltenen Säuren einschlug, war im Allgemeinen der, dass er durch eine Behandlung mit den löslichen Verbindungen der Alkalien jene unlöslichen Metalloxydverbindungen umzusetzen und so die Säure auf andere Basen zu übertragen suchte. Wo die Eigenschaften der Verbindung eine solche Umsetzung unmöglich machten, musste er über die Natur der Säure ohne bestimmten Aufschluss bleiben.

Den Ausgangspunkt der Versuche bildet die beim Zusam-

menschmelzen von Kupferoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure entstehende unlösliche, krystallinische Kupferoxydverbindung.

Dieses Salz enthält eine neue, wohl charakterisirte Säure, die mit den Alkalien leicht lösliche, mit den übrigen Metalloxyden schwer lösliche, gut krystallisirte Verbindungen bildet. Die Säure zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus.

Die Verbindungen der Säure mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd werden aus dem feingepulverten Kupferoxydsalz durch Umsetzung mit den Lösungen der Schwefelwasserstoff-Verbindungen jener Basen erhalten. Das Kalisalz krystallisirt mit zwei, das Natronsalz mit vier Aequivalenten Wasser. Das Ammoniumoxydsalz ist wasserfrei.

Die schwerlöslichen Verbindungen der übrigen Metalloxyde werden durch Umsetzung der respectiven löslichen Salzverbindungen dieser Basen mit den Lösungen der Alkalisalze der Säure erhalten.

Die Verbindungen des Blei- und Silberoxyds krystallisiren wasserfrei. Das Kupfer- und Zinkoxydsalz enthält 8 Aequivalente Wasser.

Die Salze der Säure unterscheiden sich von den ebenfalls krystallisirten Salzen der von Fleitmann und Henneberg früher gefundenen Modificationen der Metaphosphorsäure durch bedeutend geringere Löslichkeit. Den wesentlichsten Unterschied aber zwischen diesen beiden Modificationen bildet das verschiedene Verhältniss, in welchem die Salze derselben untereinander Doppelverbindungen eingehen.

Die Doppelsalze der von Fleitmann und Henneberg gefundenen Säure besitzen stets eine solche Zusammensetzung, dass sich 2 Atome des einen Salzes mit einem Atom des anderen Salzes vereinigt finden. Fleitmann und Henneberg deducirten aus diesem Verhältniss für die Säure die rationelle Formel $3\ddot{\mathrm{P}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

Die Salze der neuen Säure von Fleitmann verbinden sich dagegen stets in *gleichen* Aequivalenten zu Doppelsalzen. Fleitmann giebt demgemäss der Säure zum Unterschied von jener die rationelle Formel $2\ddot{\mathrm{P}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.

Dieselbe Säure, die man durch Erhitzen der Phosphorsäure *mit Kupferoxyd* erhält, entsteht auf gleiche Weise durch die

Einwirkung der isomorphen Basen Zinkoxyd und Manganoxydul.

Alle übrigen Basen, bei denen es Fleitmann gelang die Natur der beim Erhitzen mit Phosphorsäure entstehenden Verbindungen zu ermitteln, liefern andere Säuren.

Das Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd geben beim Zusammenschmelzen krystallinische Verbindungen, die eine *zweite neue* Metaphosphorsäure enthalten. Die löslichen Salze dieser Säure, die aus den unlöslichen Muttersalzen auf gleiche Weise erhalten wurden, wie die der vorigen Säure, sind vollkommen gestaltlos. Das Natronsalz bildet eine Cautschuck ähnliche Masse. Die Natur der Salze erlaubte es nicht Doppelverbindungen derselben darzustellen, weshalb Fleitmann von dieser Seite ohne Aufschluss über die Constitution der Säure blieb. Dagegen machte derselbe die interessante Beobachtung, dass dieselbe Säure entsteht, wenn man die Phosphorsäure statt mit einer der genannten Basen ($\dot{\mathrm{Pb}}$, $\dddot{\overline{\mathrm{Bi}}}$ und $\dot{\mathrm{Cd}}$) mit einer Mischung von gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Natron erhitzt. Das auf solche Weise entstehende vollkommen unlösliche Doppelsalz der Säure erhält zunächst seiner Zusammensetzung gemäss die Formel $\dot{\mathrm{Cu}} + \dot{\mathrm{Na}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$, wonach sich die Säure desselben mit der Kupferoxydmodification um dieselbe rationelle Formel zu streiten scheint. Fleitmann schöpft aber aus dem Verhalten des reinen Kupferoxyds zu Phosphorsäure, wonach dasselbe nach seiner Ansicht die Neigung besitzt, sich stets in Doppelatomen zu verbinden, einen Grund, die obige Formel $\dot{\mathrm{Cu}} + \dot{\mathrm{Na}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$ zu verdoppeln und demgemäss der darin enthaltenen Säure die rationelle Formel $4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 4\dot{\mathrm{H}}$ zuzusprechen.

Fleitmann betrachtet es als ausgemacht, dass die Entstehung der verschiedenen Metaphosphorsäuren auf einer Polymeriebildung desselben Radicals beruhe, wonach sich die verschiedenen Säuren durch die progressive polymere Reihe

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + \dot{\mathrm{H}}$$
$$2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 2\dot{\mathrm{H}}$$
$$3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 3\dot{\mathrm{H}}$$
$$4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}} + 4\dot{\mathrm{H}}$$

darstellen lassen würden. Von dieser Idee geleitet hat derselbe auch für die beiden übrigen Metaphosphorsäuren des zerfliesslichen Graham'schen Salzes und des bekannten unlöslichen Natronsalzes die rationellen Formeln zu ermitteln gesucht. Die Resultate seiner Versuche haben ihm bis jetzt hierüber keinen bestimmten Aufschluss gegeben. Indem er indess nicht daran zweifelt, dass es mit der Zeit gelingen werde, die noch fehlenden Formeln jener beiden Säuren aufzufinden, knüpft er an die verschiedene Gestalt der sich herausstellenden rationellen Formeln den Vorschlag zu einer nomenclatorischen Unterscheidung der verschiedenen Metaphosphorsäuren, die unleugbar zum grossen Bedürfniss geworden ist. Diese Nomenclatur ist höchst einfach. Sie lässt sämmtlichen Säuren den gemeinschaftlichen Namen Metaphosphorsäure und bezeichnet durch Vorsetzung von griechischen Zahlzeichen den in der rationellen Formel der Säure enthaltenen Factor. Es entstehen auf diese Weise nach der Reihe die Namen: Monometaphosphorsäure, Dimetaphosphorsäure, Trimetaphosphorsäure, Tetrametaphosphorsäure u. s. w.

Herr Fleitmann verspricht seine Arbeit fortzusetzen und den hypothetischen Theil seiner Untersuchung näher zu bestätigen.

XXV.

Nachträgliche Bemerkung über das Atomgewicht des Mannits.

Von

Dr. *W. Knop.*

Bd. XLVIII, 362 dieses Journals habe ich hinsichtlich des Atomgewichtes vom Mannit auf die Nothwendigkeit einer exakten Analyse des Nitromannits hingewiesen. Das Januarheft der Annalen der Chemie und Pharm. 1850 enthält nun eine Abhandlung über die Zusammensetzung des Nitromannits von Strecker, welche der chemischen Welt um so erfreulicher kommen wird, als die Genauigkeit der Analysen durch den Namen des Analyters hinreichend verbürgt und somit, wie es mir scheint, auch

das Atomgewicht eines der verbreitetsten und wahrscheinlich wichtigsten Pflanzenstoffe bestimmbar ist.

Hinsichtlich der von Strecker angegebenen Eigenschaften und Darstellung seines Nitromannits dürfte hiermit einfacher Weise auf das Original verwiesen werden, indem dieselben mit den am oben citirten Orte gegebenen Bemerkungen übereinstimmen. Dagegen folgen nachstehend die Resultate von Strecker's Analysen. (Januarheft d. Annal. d. Chem. und Pharm. S. 66):

Nitromannit aus Weingeist zweimal umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gab:

	Strecker.			
C	16,07	6 =	36	15,93
H	1,94	4 =	4	1,78
N	18,20	3 =	43	18,58
O	63,70	18 =	144	63,72
	100,00		226	100,00.

Die Bildung des Nitromannits geschieht auf folgende Weise: $C_6H_7O_6 + 3NO_5H = C_6H_4N_3O_{18} + 6HO$. Wie sich hieraus von selbst ergiebt, entscheiden diese Zahlen für die Formel $C_6H_7O_6$. Strecker unterwirft in seiner Abhandlung die analytischen Resultate, welche Flores Domonte und Menard und andererseits Svanberg und Staaf erhielten, einer Prüfung. Diese Resultate, welche nicht mit einander übereinstimmen, sind danach folgende, und von Strecker mit den überschriebenen Formeln verglichene:

	Domonte u.	Menard.	Svanberg u.	Staaf.	$C_{12}H_9N_4O_{29}$	$C_{12}H_7N_5O_{32}$.
Kohlenst.	17,3	17,1	19,8	19,0	19,5	17,8
Wasserst.	1,8	1,8	2,1	2,2	2,4	1,7
Stickst.	17,5	17,0	—	—	15,2	17,3
Sauerst.	—	—	—	—	62,9	63,2
					100,0	100,0.

Als Resultat der von Strecker angestellten Vergleichung seiner Analysen mit den letzt angeführten ergiebt sich, dass diese letzten Zahlen die Wahrscheinlichkeit ihrer Genauigkeit wenig verbürgen, und somit verdienen die Resultate Strecker's den Vorzug, wonach der Nitromannit auf 12 At. Kohle weder 5 noch 4, sondern 6 Atome Salpetersäure aufnimmt. Derselbe weist dann ferner durch Wiederholung der Analysen des Mannits und Prüfung der bisher darüber erschienenen Arbeiten nach,

dass die Formel des Mannits = $C_6H_7O_6$ oder $C_{12}H_{14}O_{12}$ wenig zweifelhaft sei. So weit die Abhandlung von Strecker.

Das Endresultat der vorstehenden Untersuchung stimmt demnach mit dem überein, was ich vor Kurzem hinsichtlich der Formel des Mannits angeführt habe. Ich will hier zunächst über die Constitution des Nitromannits bemerken, dass es mir sehr wahrscheinlich ist, dass die Salpetersäure darin als solche, und nicht als Untersalpetersäure sich befindet. Wenn man nämlich den Nitromannit in concentrirter Schwefelsäure löst, so wird er bald ohne Gasentwickelung zersetzt, wobei die Lösung völlig farblos bleibt, und beim Verdünnen der Säure mit Wasser fällt nun kein unlöslicher Körper mehr nieder. Giesst man die schwefelsaure Lösung bald nach ihrer Klärung in viel Wasser, so bemerkt man wenig rothe Dämpfe, was dagegen geschieht, wenn sie länger stand oder wenn Wärme darauf einwirkte, und erst Untersalpetersäure erzeugte. Ferner habe ich das Zininsche Verfahren auf den Nitromannit angewandt. Bei der Behandlung mit Schwefelammonium tritt eine heftige Reaktion ein, doch fand ich keine Spur einer erzeugten stickstoffhaltigen Mannitsubstanz, vielmehr schien der Schwefelwasserstoff ähnlich wie Metalle reducirend zu wirken. Somit tritt auch hierin wohl eine Abweichung des Nitromannits von den Untersalpetersäure enthaltenden Körpern hervor. Ich will hiernach zu einer Revision der bisherigen Data für die Formelbestimmung des Mannits übergehen.

Die vermeintlichen *Bleiverbindungen des Mannits* von Favre existiren nach meiner Ansicht nicht. Bei der Wiederholung jener Versuche, so wie überhaupt bei Untersuchung der Mannitverbindungen habe ich niemals krystallisirbare Körper erhalten. Sie sind sehr wahrscheinlich Gemenge von basischen Bleisalzen mit freiem Mannit.

Die *Mannitschwefelsäure* von Favre und deren Bleisalz $4PbO, 2SO_3 + C_6H_5O_4$ sind höchst unwahrscheinlich chemische Verbindungen von diesen Zusammensetzungen; die Umstände unter welchen sie erhalten wurden, sind nämlich der Art, dass die ...schwefelsäure längere Zeit in flüssiger Lösung bleibt, wodurch mehr Versuche, als ich Bd. XLVIII, 364 beschrieb, fand, dass sich die Säure langsam zersetzt.

Die Angaben von Favre, dass der Mannit bei seinen Verbindungen von der Gruppe $C_6H_7O_6$ 2 At. Wasser abgebe und als $C_6H_5O_4$ in dieselben eintrete, halte ich in Folge der aus Vorstehendem sich dagegen erhebenden Schlüsse und des an oben citirtem Orte Angeführten für Irrthümer.

Die Formel des Mannits $C_8H_9O_8$ von Schnedermann und mir beruht im Grunde auf nichts Anderem, als der Thatsache, dass die Analysen der mannitschwefelsauren Salze auf 4 Aeq. Kohle, 2 Aeq. Schwefelsäure und 1 At. Basis übereinstimmend nachwiesen, und ein Paarling, der 6 At. Schwefelsäure aufnähme, wie der $= C_{19}H_{11}O_9$, zu jener Zeit zu ungewöhnlich erschien. Diese Annahmen, welche nothwendig weitere Untersuchungen forderten, lassen sich nun wohl in folgender Weise vereinigen. Da sich nämlich die einfachsten Verhältnisse für

1) Mannit $= C_6H_7O_6$. Liebig,
2) Nitromannit $= C_6H_4O_3\ (NO_5)_3$. Strecker,
3) Ameisensauren Mannit $= C_6H_7O_6,\ C_2HO_3$. Knop,
4) Mannitschwefels. Salze. $= C_4 : S_2 : RO$. Knop und Schnedermann

ergeben, so erscheint die Formel, welche alle diese Verhältnisse ungezwungen aufnimmt, unzweifelhaft in der Gestalt von $C_{12}H_{14}O_{12}$.

Der Nitromannit ist demnach $= C_{12}H_8O_6(NO_5)_6$.
Die Mannitschwefelsäure $= C_{12}H_8O_6(SO_3)_6 + 3HO$
Mannitschwefelsaure Salze $= C_{12}H_8O_6(SO_3)_6 + 3HO + 3RO$.
Ameisensaurer Mannit $= C_{12}H_8O_6(2C_2HO_3 + 4HO)$.
Mannit $= C_{12}H_8O_6(HO)_6$.

Was die explosiven Eigenschaften des Nitromannits anbetrifft, so ergiebt sich aus Strecker's Analysen und aus der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_6O_{36}$ unmittelbar, dass der Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung allen Wasserstoffs und Kohlenstoffs hinreicht. Ebenso gut lassen sich aber auch die von mir angegebenen Erscheinungen der Reduktion des Nitromannits durch Metalle erklären. Wenn man z. B. Nitromannit in wässrigem Weingeiste mit Eisen behandelt, so lassen sich die Hauptprodukte, welche dadurch entstehen, folgendermassen darstellen:

$$C_{12}H_8N_6O_{36} + HO = 12CO_2 + 3NH_3 + 3NO_2 + O_7.$$

Es entstehen hierbei indessen noch andere Produkte, da der Weingeist nicht alkalisch, sondern später schwach sauer reagirt; vielleicht entstehen hier flüchtige Fettsäuren aus dem Weingeiste durch Oxydation vermöge des überschüssigen Sauerstoffs, den der Nitromannit enthält. Bei der Behandlung mit Salzsäure und überschüssigem Eisen hat man vielleicht folgende Zersetzung:

$$C_{12}H_8N_6O_{36} + HCl = 12CO_2 + 3NH_3 + 3NO_3 + O_6Cl.$$

Das letzte Glied muss sich natürlicher Weise bei Gegenwart von Metallen und überschüssiger Salzsäure in Wasser und Chlormetall umsetzen.

XXVI.

Analyse der Eicheln nebst einigen Bemerkungen über das Vorkommen des Milchzuckers in den Samenkörnern.

Von

H. Braconnot.

(Ann. de chim. et de phys. XXVII, 392.)

Herr Laurent, Professor an der hiesigen Forstschule, drückte mir den Wunsch aus, die Zusammensetzung der gemeinen Eicheln kennen zu lernen, und übersandte mir behufs der Analyse kürzlich gepflückte Eicheln von *Quercus racemosa* und *Quercus sessiliflora*. Ich nahm die Untersuchung der Eicheln mit um so grösserer Liebe vor, als diese Früchte trotz einer gewissen Herbigkeit, in Zeiten der Hungersnoth oft als Nahrungsmittel gedient hatten. Es ist übrigens bekannt, dass mehrere Arten Eichen süsse Eicheln erzeugen, welche als eben so gesundes als angenehm schmeckendes Nahrungsmittel verwendet werden; eine solche Eichel ist beispielsweise die unter dem Namen Balotte bekannte, die man auf den Märkten von Bonne, und Constantine trifft, und welche einen ergiebigen Gegen-[illegible]es Ackerbaues in einigen Gegenden Spaniens und Portugals [illegible] welchen Ländern diese Eicheln eben so wie in

rankreich die Maronen verkauft werden. Bei Beginn dieser ntersuchungen hegte ich die Hoffnung, dass es möglich sein ürde, unsere einheimischen Eicheln von der Gerbsäure zu beeien, welche allein das herbe Princip darin ist; leider muss ch aber sogleich im Anfang bemerken, dass meine Versuche n dieser Beziehung erfolglos waren.

100 Grm. frische Eicheln, die vorher von der äussern Schale befreit worden waren, so dass die Cotyledonen zu Tage lagen, verloren beim Trocknen 31,8 Grm. Feuchigkeit.

Ich stiess eine gleiche Menge der frischen Eicheln in einem Marmormörser und setzte nach und nach etwas Wasser inzu, um endlich einen homogenen Brei zu erhalten. Als lieser Brei auf einem Seidensieb mit Wasser gewaschen wurde, erhielt ich eine bräunliche, zuckerhaltige, adstringirende Flüssigkeit, aus welcher sich in der Ruhe Stärkemehl absetzte.

Durch fortgesetztes Waschen erhielt ich eine zweite Flüssigkeit, welche, nachdem sich alles suspendirte Stärkemehl abgesetzt hatte, trübe blieb und sich selbst dann noch nicht klärte als die Flüssigkeit durch Gährung sauer geworden war. Säuren, Kalk und Barytwasser, Alkohol erzeugten Niederschläge und die Flüssigkeit wurde hell und farblos.

Der durch sehr verdünnte Schwefelsäure entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Er war von gelbbrauner Farbe und ohne Geschmack. In einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, nahm er bald saure Eigenschaften an. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd zusammengebracht, wurde der Niederschlag dunkelbraun. Nach dem Trocknen verbrannte er mit leuchtender Flamme, was von der Gegenwart einer fetten Substanz herrührte, und hinterliess eine nur schwierig zu verbrennende Kohle.

Bei der Destillation entstand ein ammoniakalisches, rothes Lackmuspapier bläuendes Produkt, das mit einer Säure zusammengebracht kaum aufbrauste. Wohl war dies aber der Fall, wenn der Niederschlag mit Kali destillirt worden war. Beim Verbrennen auf einem Silberblech hinterblieben schwarze Flecken, die von der Gegenwart des Schwefels herzurühren schienen. Derselbe Niederschlag gestand beim Erhitzen mit Chlor-

wasserstoffsäure zu einer harten, bräunlichen Masse, der ähnlich, welche bei der Verbindung von Gerbsäure mit Leim entsteht. Die von dieser Masse abfiltrirte saure Flüssigkeit lieferte beim Sättigen mit Ammoniak einen flockigen Niederschlag, der sich zum Theil in einem geringen Ueberschusse von verdünnter Essigsäure löste; er schien die Eigenschaften des Legumins oder Caseïns zu haben.

Daraus folgt, dass der durch Schwefelsäure in der erwähnten trüben Flüssigkeit entstandene Niederschlag zum grössten Theil aus einer mit Gerbsäure verbundenen stickstoffhaltigen Substanz bestand. Ich schätzte die Menge dieser so erhaltenen Verbindung auf 15,82 Grm. Obgleich die Art der Gruppirung der Bestandtheile der Eicheln nicht bekannt ist, scheint mir es doch sehr wahrscheinlich, dass die stickstoffhaltige Substanz darin nicht mit Gerbsäure verbunden ist, da die letztere in besonderen Behältern eingeschlossen zu sein scheint. Die Menge des Stärkemehls betrug 32,69 Grm. Es war von gelbgrauer Farbe; mit schwefelsäurehaltigem Wasser gekocht, lösten sich 30,08 Grm. Stärke auf und es blieb ein Rückstand von 2,61 Grm., der bei der Destillation ein ammoniakalisches Produkt gab. Derselbe bestand aus stickstoffhaltiger Substanz, Gerbsäure und etwas Holzfaser. Der auf dem Siebe gebliebene Rückstand wog nach dem Trocknen 11,31 Grm. Siedende verdünnte Schwefelsäure entzog ihm 6,86 Grm. Stärkemehl.

Es blieb eine unlösliche Substanz zurück, die nach dem Trocknen 4,45 Grm. wog. Mit Wasser gekocht, das durch kohlensaures Natron stark alkalisch gemacht worden war, löste sich diese Substanz zum Theil auf und hinterliess 1,90 Grm. Holzfaser. Chlorwasserstoffsäure erzeugte in der braunen Flüssigkeit einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen Lackmuspapier röthete. Nach dem Trocknen wog es 2,32 Grm. und gab bei der Destillation ein ammoniakalisches Produkt. Er enthielt eine mit Gerbsäure verbundene stickstoffhaltige Substanz, ähnlich der schon angeführten. Die zuckerhaltige, adstringirende Flüssigkeit die von den ersten Waschungen der Eicheln herrührte und von dem Stärkemehl befreit worden war, enthielt die löslichen Theile er Früchte. Mit etwas gelöschtem Kalke wurde in der Wärme erbsäure und die noch vorhandene stickstoffhaltige Substanz Die filtrirte und bis zur Honigconsistenz abge-

dampfte Flüssigkeit wurde ungefähr ein Jahr lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit bemerkte ich zum Erstaunen, dass darin harte, sandähnliche Körner mit einem feinzertheilten erdigen Salz entstanden waren. Der Absatz wurde mit etwas verdünntem Weingeist angerührt und durch Leinwand gepresst, in welchen die Krystalle und das erdige Salz zurückblieben. Ich werde sogleich darauf zurückkommen.

Die syrupähnliche Flüssigkeit enthielt nicht krystallisirbaren Zucker und eine extraktähnliche Substanz. Abgedampft und mit etwas hefehaltigem Wasser vermischt, gohr die Flüssigkeit und gab eine kleine Menge Alkohol. Die filtrirte und abgedampfte Flüssigkeit hinterliess die extraktähnliche Substanz, deren Menge ungefähr 5 Grm. betragen mochte. Sie zog Feuchtigkeit aus der Luft an, löste sich nicht in Alkohol und zeigte einen nicht unangenehmen Geschmack, welcher dem der Nüsse nicht unähnlich war. Die wässrige Lösung wurde durch schwefelsaures Eisenoxyd und durch Gerbsäure nicht verändert, durch essigsaures Bleioxyd aber gefällt. Sie enthielt Kali und ein wenig Kalk, jedenfalls in Verbindung mit einer vegetabilischen Säure. Mit Salpetersäure destillirt, blieb als Rückstand zweifach oxalsaures Kali, oxalsaurer Kalk, eine gelbe bittere Substanz; aber keine Spur von Schleimsäure. Der nicht krystallisirbare Zucker lässt sich von dieser Substanz eben so wie von dem Tannin durch essigsaures Bleioxyd trennen, das man zu dem Waschwasser der Eicheln hinzusetzt. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag und eine fast vollständig entfärbte Flüssigkeit, welche, nachdem das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt worden ist, beim Abdampfen eine Art Melasse von deutlich zuckerartigem Geschmack liefert. Das Gewicht derselben betrug 7 Grm.

Ich komme nun auf die schon oben erwähnten körnigen Krystalle und auf das erdige Salz zurück. Nachdem diese Substanzen mit etwas schwachem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier stark ausgepresst worden waren, erschienen sie ziemlich weiss.

Beim Behandeln mit siedendem Wasser, lösten sich die körnigen Krystalle auf, während das erdige Salz durch Filtriren getrennt und behufs einer späteren Prüfung bei Seite gesetzt wurde.

Die bis zu einem gewissen Grade abgedampfte Lösung gab halbdurchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle, welche hart waren, zwischen den Zähnen knirschten und ein wenig süss schmeckten. Diese Krystalle lösen sich nicht in Alkohol wohl aber in der acht bis zehnfachen Menge Wasser. Bei gelindem und vorsichtigem Erwärmen schmelzen sie ohne Zersetzung und erstarren nach dem Erkalten zu einer festen, halbdurchsichtigen und farblosen Masse. Bei höherer Temperatur wird diese Substanz gelb, verbreitet einen Geruch nach verbranntem Zucker und verwandelt sich in eine extraktähnliche, in Wasser sehr leicht lösliche Substanz, die bei noch höherer Temperatur verkohlt und ohne Rückstand zu lassen verbrennt. Dieselbe Substanz mit Wasser und etwas Hefe gemengt geht nicht in die geistige Gährung über. Diese Substanz verhält sich überhaupt wie Milchzucker. Es blieb mir nur noch eine kleine Menge davon übrig und ich muss bemerken, dass beim Behandeln mit Salpetersäure keine Schleimsäure entstand; dieser negative Charakter scheint mir um so weniger wichtig, als die Schleimsäure auch nicht aus jedem Gummi entsteht.

Es wäre demnach möglich, dass das Lactin der Eicheln nur wenig von dem der Milch der Säugethiere verschieden sei und vielleicht nur in der Art, wie sich das Legumin vom Casein unterscheidet.

Das im Wasser unlösliche vom Milchzucker getrennte, erdige Salz erschien sehr weiss. Es wog 0,1 Grm.

Durch etwas verdünnte Schwefelsäure zersetzt, entstand eine Pflanzensäure und schwefelsaurer Kalk. Letzterer wurde durch Alkohol getrennt. Bis zur Syrupconsistenz abgedampft, erschien diese Säure fast farblos; sie krystallisirte aber mit grosser Schwierigkeit. Der Geschmack derselben war sehr sauer.

Die wässrige Lösung wurde durch salpetersaures Bleioxyd nicht getrübt. Mit essigsaurem Bleioxyd entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der sich nicht in Essigsäure, wohl aber in verdünnter Salpetersäure auflöste. In kleiner Menge in Barytwasser gegossen, entstand ein voluminöser weisser Niederschlag, der durch Salpetersäure wieder verschwand. Kalkwasser wird im Augenblick des Zusammengiessens nicht getrübt, erst nach vier und zwanzig Stunden hat sich ein geringer Niederschlag gebildet.

Nach den angegebenen Eigenschaften scheint die fragliche Säure Citronensäure zu sein.

Wie mir es schien, war dieselbe mindestens zum Theil an das Kali in den Eicheln gebunden.

Ich habe schon oben bemerkt, dass in den Eicheln eine fette Substanz vorkommt. Um die Menge derselben bestimmen zu können, wurden 5 Grm. derselben geschält, getrocknet, gepulvert und in einem Verdrängungsapparat mit Aether behandelt. Die abgelaufene Flüssigkeit enthielt keine Spur Gerbsäure. Nach dem Abdampfen blieb ein helles, farbloses, dem Mohnöl ähnliches Oel zurück. Das Gewicht desselben betrug 0,24 Grm. oder 3,27 p. C. vom Gewicht der frischen Eicheln.

Einäscherung der Eicheln.

50 Grm. vorher getrockneter und ihrer äusseren Schale beraubter Eicheln wurden in einer Platinschale verbrannt. Sie hinterliessen 0,80 Grm. einer grauweissen Asche. Wasser zog eine alkalische Substanz aus, die nach dem Trocknen 0,60 Grm. wog. Mit Essigsäure gesättigt und mit salpetersaurem Baryt versetzt, entstand ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der 0,19 Grm. wog, welche Menge 0,142 Grm. schwefelsaurem Kali entspricht. In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit erzeugte salpetersaures Silberoxyd einen geringen Niederschlag, dessen Gewicht nicht mehr als 0,01 Grm. betrug. Das überschüssige Silber wurde durch Salzsäure entfernt und darauf mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe übersättigt, es entstand ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, der 0,05 Grm. wog, entsprechend 0,037 Grm. phosphorsaurem Kali. Um die Natur der in derselben Flüssigkeit enthaltenen fixen Alkalien bestimmen zu können, fällte ich den Baryt durch kohlensaures Ammoniak.

Nach dem Abdampfen und Glühen des Rückstandes blieb eine salzähnliche Masse zurück, die mit Weinsäure einen reichlichen Niederschlag von Cremor tartari gab und durch metaantimonsaures Natron geringe Spuren von Natron anzeigte.

Wenn man von den 0,6 Grm. (dem vom Auslaugen der Asche herrührenden alkalischen Rückstande), die darin gefundenen Salze abzieht, so bleiben für das kohlensaure Kali 0,415 Grm., welche 0,28 Kali entsprechen.

Der in Wasser unlösliche Theil der Asche (0,2 Grm.) löste sich nicht merklich in Essigsäure auf; derselbe bestand zum grössten Theile aus phosphorsaurem Kalk und enthielt nur Spuren von Kieselerde und Eisenoxyd.

Diese Zusammensetzung des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche der Eicheln scheint merkwürdig, wenn man besonders in Erwägung zieht, dass Berthier in der Eichenrinde eine grosse Menge kohlensauren Kalk, kohlensaure Talkerde und nicht die geringste Menge von Phosphorsäure gefunden hat.

Aus vorstehenden Untersuchungen glaube ich schliessen zu können, dass 100 Theile geschälte Eicheln folgendermassen zusammengesetzt sind:

Wasser	31,80
Stärkemehl	36,94
Holzfaser	1,90
Stickstoffhaltige Substanz (Legumin) mit Tannin verb.	15,82
Extraktähnliche Substanz	5,00
Nicht krystallisirbarer Zucker	7,00
Milchzucker (Lactin)	—
Fettes Oel	3,27
Citronensäure, unbestimmte Menge	—
Kali	0,38
Schwefelsaures Kali	0,19
Chlorkalium	0,01
Phosphorsaures Kali	0,05
Phosphorsaurer Kalk	0,27
Kieselerde, Eisenoxyd, Spuren	—
	102,63.

Bemerkungen über das Vorkommen des Milchzuckers in den Cotyledonen der Samen der Vegetabilien.

Die Gegenwart des Milchzuckers in den Cotyledonen der Samen scheint mir für die Physiologie von grosser Wichtigkeit zu sein. Bisher glaubte man, dass dieser eigenthümliche Körper nur in besondern Organen der höheren Thierklassen gebildet werde. Neuerdings hat aber auch Winkler die Gegenwart des Milchzuckers in den Eiern der Vögel nachgewiesen.

In den Fleischlappen der Samen scheint der Milchzucker ein wesentlicher Bestandtheil der Milch zu sein, und zur Nahrung der Pflanze zu der Periode des Pflanzenlebens zu dienen, welche dem Säugen der Mammiferen und dem Brüten der Vögel entspricht.

Die Eier haben übrigens so viel mit den Samenkörnern gemein, dass auch ihre chemischen Fuktionen dieselben zu sein scheinen.

Seit langer Zeit haben die Physiologen bemerkt, dass die Pflanze mit den Cotyledonen durch zwei Hauptgefässe verbunden ist, die eine Menge von Verzweigungen bilden und unter dem Namen der *Milchgefässe* bekannt sind, weil sich aus ihnen in das Würzelchen eine milchähnliche Flüssigkeit ergiesst, die von der Natur zur ersten Nahrung bereitet wurde.

Mit eben so viel Recht hat man die Cotyledonen mit den Brüsten verglichen, wo der Embryo wie in einer Wiege schlummert.

Könnte man deshalb nicht annehmen, dass die mehr oder weniger feinen Gefässe, welche die Milch in den Samenkörnern bereiten, denen ähnlich sind, die in den Brüsten der Säugethiere die Milch erzeugen?

Leider wird die wirkliche Struktur dieser Gefässe sich selbst den genauesten Untersuchungen entziehen und in ewiger Nacht verborgen bleiben. Es ist ja unsere Bestimmung, nichts als die Oberfläche der Gegenstände zu schauen!

Sei dem wie ihm wolle, so glaube ich doch hinreichend nachgewiesen zu haben, dass die Cotyledonen der Eicheln alle Bestandtheile der Milch enthalten, da man darin nicht allein Milchzucker, sondern auch eine beträchtliche Menge Caseïn, eine ein wenig Stickstoff enthaltende extraktähnliche Substanz, eine grosse Quantität phosphorsauren Kalk, endlich die in der Milch enthaltenen löslichen Salze und eine fette Substanz findet, die allerdings nicht die Consistenz der Butter hat, welche aber bekanntlich bei der Milch eines und desselben Thieres variirt.

Was die andern Körner, namentlich die mit fleischigen Cotyledonen, wie Erbsen, Bohnen u. s. w. anbelangt, so habe ich alle Ursache zu glauben, dass Milchzucker darin gefunden werden wird, wenn man darauf direkt sucht. Es giebt aber Umstände, in welchen diese Substanz nur schwierig und nach längerer Zeit krystallisirt. Es war vielleicht in Folge dieser Umstände, dass der Milchzucker lange Zeit nur in der Milch der Säugethiere gefunden wurde, in welcher er leicht von den andern Substanzen befreit werden kann.

Wenn es wahr ist, dass der Milchzucker selbst von den schwächsten organisirten Wesen aufgenommen werden kann, so wäre derselbe wohl werth, als Arzneimittel angewendet, und den gummihaltigen, oft so widerlichen Potionen vorgezogen zu werden.

XXVII.

Ueber die hauptsächlichsten Verfälschungen des Mehles und Brodes.

Von

Donny.

(*Mémoires couronnés et Mémoires des Savants étrangers, publiés par L'Academie royale de Belgique XXII.*)

(Im Auszuge.)

Die Substanzen, mit denen man gewöhnlich das Mehl verfälscht, sind Stärke von Kartoffeln und Mehl von Leguminosen, Bohnen, Wicken, Erbsen, es ist eine solche mit Mehl von Reis und Mais möglich, auch hat man Kreide angewendet. Die gewöhnlichste ist die mit Kartoffelstärke, da sie weder die Schönheit im Aussehn des Mehles, noch sonst das Ansehn merklich ändert, wenn es hier nicht in zu grosser Menge hinzugesetzt ist; sie macht das Brod allein weniger nahrhaft, und es weniger geeignet zur Panification.

Um die Verfälschung des Weizenmehls durch Kartoffelstärke zu entdecken, sind 5 Mittel vorgeschlagen: 1) Die einfache mikroskopische Untersuchung, 2) die mechanische Abscheidung des Klebers, 3) die trockne Destillation, 4) das Zerreiben des Mehles, 5) die Fällung der Stärke.

Caventou hat in Band XXXI, 343 der *Annales de Chimie et de Physique* (1826) einen Auszug einer Abhandlung einrücken lassen, welche Villars in den *Journal général de médecine* veröffentlicht hatte. Darin giebt der Verf. in Zahlen Grösse der Stärkekörnchen an, die vom Weizen, und dann von den Kartoffeln herrühren; er schliesst daraus, dass die

Stärkekörner der letzteren im Durchmesser dreimal grösser sind als die ersteren. Payen, der eine Menge verschiedenartiger Stärkekörner prüfte, giebt als Maximum der natürlichen Länge derselben an:

	Millimeter.
Grosse Knollen von Kartoffeln von Rohan	0,185
Verschiedene Varietäten von Kartoffeln	0,140
Weisser Weizen	0,050.

Ausserdem fand Payen, dass in der Form zwischen den verschiedenen Stärkekörnern der verschiedenen Pflanzen Differenzen unter dem Mikroskop bemerkbar sind*).

Raspail hat sich gleichfalls mit der mikroskopischen Untersuchung der verschiedenen Stärkekörner beschäftigt, und in Bruchtheilen einer Linie das Maximum der Grössen der verschiedenen angegeben, und Zeichnungen ihrer gewöhnlichen Formen geliefert**).

Man könnte demnach auf die Idee kommen, dass es sehr einfach sein würde, nur durch das Mikroskop Kartoffelstärke in Weizenmehl zu erkennen; so hat dann auch Dumas***) eben so wie Raspail****) dieses Mittel auf das Entschiedenste empfohlen. — Vielleicht sind sehr geübte Beobachter, mit trefflichen Instrumenten versehen, wirklich im Stande, dies auszuführen, indessen mag dies doch nur immer selten der Fall sein.

Man könnte meinen, die verhältnissmässig sehr verschiedene Grösse der Stärkekörnchen müsste ein sehr einfaches Unterscheidungsmittel abgeben, aber dem ist nicht so; freilich sind die grössten Weizenstärkekörnchen sehr viel kleiner als die grössten der Kartoffelstärke, indessen findet man zwischen beiden Grössen keine scharfen Grenzen, und wenn man beide Stärkearten mengt, so findet man eine ununterbrochene Reihe von den grössten bis zu den kleinsten Körnern, die man nur mit dem Mikroskope wahrnehmen kann†). Man kann daher nur an den grössten Körnern der Kartoffelstärke die Gegenwart derselben erkennen. Dies ist aber sehr misslich, denn die

*) *Dumas chimie appliquée aux arts. XLVI, 3412 und 3413.*

**) *Nouveau système de chimie organique. 1007—1037.*

***) A. a. O. 5630.

****) A. a. O. 1031.

†) Dumas a. a. O. VI. No. 3411.

grössten Körner sind ziemlich selten, ferner ist es ziemlich schwierig, die absolute Grösse der mikroskopischen Objecte zu bestimmen, ausserdem ist man der Meinung, dass die Betrüger sehr gut wissen, den grössten Körnern ihre Volumen zu vermindern, und so ihre charakteristische Eigenschaft zu vernichten. Diese Meinung hat z. B. Martens, der das Mikroskop für unanwendbar hält, wenn die Stärke mit dem Getreide zusammen gemahlen ist, wie dies, seiner Ansicht nach, gewöhnlich geschieht.

Hierdurch werden die Stärkekörnchen zerstört, und werden unkenntlich *). Auch Dumas meint, dass wenn die Kartoffelstärke dem Weizen vor dem Mahlen zugesetzt werde, sie dadurch bei Weitem schwieriger zu entdecken sei (a. a. O. 5630).

Unter den Substanzen, welche das Weizenmehl zusammensetzen, findet sich der eigenthümliche elastische Stoff, der den Namen des rohen Gluten erhalten. Da die Kartoffelstärke nichts davon enthält, so wird durch Zusatz derselben die relative Menge des Stärkemehls erhöht, die des Glutens vermindert. Henry glaubte in der Bestimmung des Klebers eine grössere Sicherheit zu haben, als in der mikroskopischen Untersuchung**). Henry glaubte nämlich, das Weizenmehl enthielte unter allen Umständen nahe dieselbe Quantität trocknen Kleber, nämlich $10\frac{1}{4}$ %, welche er im Mittel bei 25—30 Versuchen fand. Indessen ist es bekannt, dass die Menge des Klebers in dem Weizenmehle sehr wechselt; Versuche, welche Vauquelin mit Sorgfalt angestellt hat, und die Dumas mittheilt***) gaben als Maximum in meinen verschiedenen Sorten 14—15 p. C., als Minimum 7—8% trocknen Kleber. Nach anderen Analysen, die Dumas anführt, steigt das Maximum bis auf 22—23%, während das Minimum 8—9% beträgt (a. a. O. 5632). Duvergie führt an, dass nach den Analysen von Barruel und Orfila der Klebergehalt bis auf $5\frac{1}{2}$ % sinken könne****). Der Gehalt an Kleber ist also offenbar zu schwankend, um als Mass benutzt werden zu können.

---

*) *Bulletin de l'Academie royale de Bruxelles août 1846. 176.*
**) *Annales de Chimie et de Physique. 2. Série. T. XL, p. 185.*
***) A. a. O. VI. N. 3614.
****) *Médecine légale T. II, 874.*

Im Jahre 1830 publicirte Rodriguez*) von Buenos-Ayres Versuche, deren Resultate Anfangs eine grosse Theilnahme zu verdienen schienen. Bei der Destillation von Weizenmehl in einer Retorte, bei starker Hitze, fand er das in Wasser aufgefangene Produkt vollkommen neutral, während Mehl von Reis, Mais, Weizen und Kartoffelstärke ein saures Wasser gaben. Das Mehl der Bohnen, Linsen und Erbsen gab dagegen, wie der [illegible] Kleber ein alkalisches Wasser. Er bestimmte den Grad der Alkalität und Acidität bei den verschiedenen Mehlsorten, durch die äquivalente Menge an kohlensaurem Kali und an Schwefelsäure, und fand, dass wenn die Mehle mit einander gemischt der Destillation unterworfen wurden, jedes das ihm eigenthümliche Produkt lieferte. Man würde daraus den Schluss ziehen können, wie es schien, dass Weizenmehl, welches ein saueres Produkt giebt, mit Kartoffelstärke oder Mehl von Reis oder Mais gemischt sein müsse, wogegen eins, welches ein alkalisches Produkt liefert, Bohnen-, Erbsen- oder Linsenmehl enthalten müsste. Indessen sind die Produkte der Destillation jener Stoffe keinesweges so constanter Natur als Rodriguez angegeben. Im Gegentheil sagt Barruel, dass ihm der Weizen stets ein saueres Produkt geliefert habe**); und dasselbe habe auch ich gefunden. Es ist natürlich, dass, je nachdem das Stärkemehl oder der Kleber vorwaltet, ein saures oder ein alkalisches Produkt erhalten werden muss.

Dumas giebt in seinem Handbuch ein rationelleres Verfahren an, welches Gay-Lussac in seinen Vorlesungen mitgetheilt hat***): „Es besteht darin, einige Grammen des verdächtigen Mehles in einem Achatmörser zu zerreiben, mit Wasser anzurühren und zu filtriren. Wenn etwas Stärke mit in dem Mehle enthalten ist, werden einige Körner derselben, in Folge ihres Volumens, ihrer Form und ihres schlaffen Gewebes zerstört und zerrissen werden, so dass sie dem Wasser genug von ihrer Substanz abgeben, um nach der Filtration dieses durch Jod blau färben zu lassen, während das reine Mehl nur viel kleinere, glatte, festere Stärkekörnchen enthält, die auf dieselbe

*) *Annales de Chimie et de Physique T. XLV, p. 55.*
**) *Annales d'hygiène publique XXXII, 315.*
***) *Chimie appliquée VI, 5630.*

Weise behandelt, dem Wasser durch Jod nur eine weinrothe Farbe ertheilen." Martens hat dies Verfahren neuerlichst wieder empfohlen, und gefunden, dass man bereits 5 p. C. Stärke in dem Mehle auffinden kann auf diese Weise, wenn man dasselbe sehr stark 5—10 Minuten reibt, und die Vorsicht gebraucht, sehr wenig davon auf einmal anzuwenden*).

Dieses Verfahren hat nur zur Basis die Verschiedenheit in dem Widerstande, welchen die Körner der Stärke und die des Mehles der Reibkeule darbieten; möglicher Weise wird diese Verschiedenheit unmerklich; auch können ja die Stärkekörner des Mehls durch verschiedene Umstände so verletzlich werden, dass sie sich auch zerreiben lassen, wogegen man vielleicht ein Mittel findet, die Stärkekörnchen resistenter zu machen.

In Folge einer Preisaufgabe der *Société d'encouragement* hat Boland ein Verfahren angegeben, welches auf eine Verbesserung des Gay-Lussac'schen hinausläuft.

Man nimmt danach 20 Grm. des verdächtigen Mehles, trennt durch Kneten den Kleber davon, das mit Stärkemehl beladene Wasser sammelt man in einem konischen Glasgefässe, bedeckt mit einem kleinen Siebe von Seide. Nachdem die Flüssigkeit sich ein bis zwei Stunden abgesetzt hat, zieht man sie mit einem Heber ab, und lässt das Gefäss zwei Tage stehen sodann wird mit einer Pipette das noch darüber stehende Wasser abgesogen. Man entfernt so sorgfältig als möglich die obere Schicht der Stärke, welche grau ist, und lässt die untere, welche eine matte weisse Farbe hat und konisch ist, gut austrocknen. Die Kartoffelstärke, welche schwerer ist als die des Weizens, schlägt sich zuerst nieder, und nimmt die äusserste Schicht des Konus ein. Ist derselbe trocken geworden, so entfernt man ihn vom Glase, ohne seine Form zu zerstören. Mit einem Messer schabt man einen Gramm von der untersten Schicht ab, reibt dieselbe im Achatmörser mit etwas kaltem Wasser, filtrirt und fügt dem Filtrat etwas Jodtinktur hinzu. War die untere Schicht Kartoffelstärke, so erhält man eine schöne blaue Farbe, war sie Weizenstärke, eine gelbe oder bisweilen eine violett-rosa, sehr flüchtige Färbung. Wenn man mit dem Abschaben des Konus schichtenweise fortfährt, so fin-

*) *Bulletin de l'Academie de Bruxelles XIII, p. 176.*

det man, ob das Mehl ein, oder zwei oder drei zwanzigstel Stärke zugesetzt enthielt*).

Ich habe diess Verfahren versucht mit käuflichem Weizenmehl, welches Stärke enthielt, und mit solchem, welches ich auf einer Handmühle selbst gemahlen.

Die Stärkekörner konnten erst am sechsten Tage von dem Glase getrennt werden; die Austrocknung musste durch Wärme befördert werden. Die Spitze des Konus beim reinen Mehl gab nach angegebener Weise behandelt, eine bleibende violette Färbung. Die Spitze des unreinen Stärkemehls, auf dieselbe Weise behandelt, gab eine violette Farbe; von einer sehr kleinen Schicht, welche unter der abgestumpften Spitze fortgenommen worden war, erhielt ich keine blaue Farbe; von einer zweiten, darunter liegenden Schicht, eine violette. Ich zerrieb *sehr gelinde* mehrere Fragmente aus verschiedenen Theilen der Masse, und erhielt von Neuem blaue Färbungen. Einen Theil der Spitze des unreinen Konus hatte ich aufbewahrt, und nach meinem Verfahren geprüft, ebenso Fragmente aus dem übrigen Theil des Konus; darnach fand ich, dass die Spitze ein Gemenge von Kartoffelstärke und Weizenstärke war, in welcher jene vorherrschte; die anderen Theile des Konus enthielten gleichfalls beides, doch im entgegengesetzten Verhältniss.

Die Differenz im specifischen Gewichte der verschiedenen Stärkekörner ist also nicht so bedeutend, wie man geglaubt hat; ausserdem hängt die Tiefe der blauen Färbung von der Kraft ab, mit welcher man die Körner zerreibt. Ausserdem erfordert das Verfahren einen Zeitraum von mehreren Tagen. —

In der Einwirkung des Kalis auf die verschiedenen Stärkearten fand ich endlich ein Mittel, die Frage zu lösen.

Die Stärkekörner, sowohl die der Kartoffel als die des Weizens, des Roggens, der Leguminosen, verändern ihr Ansehn, wenn man sie mit gewissen alkalischen Flüssigkeiten zusammen bringt. Diese Beobachtung rührt von Payen her, der sie in seiner Untersuchung über die Stärke mitgetheilt hat. Er brachte die Stärkekörner in Wasser, welches er mit Natron schwach alkalisch gemacht hatte, und sah wie sie unter dem Mikroskope

*) *Journ. de pharm. XXII, 305.*

aufquollen, ihre Falten verloren, sodann sich ausdehnten, und zwar so unregelmässig, dass sie mehrere lange Falten bildeten *) Ihre horizontale Projection hatte sich im Verhältniss von 1 : 30 vermehrt, dabei waren sie merklich zusammengedrückt.

Ich fand, dass die Kalilauge sich besser zu dieser Beobachtung eigent, dass einige Stärkekörnchen sich sehr stark, andere nur weniger aufblähen, indem z. B. die des Weizens nur unbedeutend ihr Volumen vermehren, während die der Kartoffeln ganz enorm aufquellen und dass einige Mehlarten viel empfindlicher sind gegen die alkalische Reaction als andere, so dass dieselbe Lauge, welche auf Kartoffelstärke schon sehr kräftig aufquellend wirkt, gar keine Einwirkung auf die Weizenstärke ausüben kann. Mit Hülfe dieser Reaction habe ich die Untersuchung ausführen können.

Will man das Resultat recht rein haben, so beginnt man damit, aus dem verdächtigen Mehle den Kleber auszuziehen; die mit Stärkemehl beladene Flüssigkeit lässt man sich einige Zeit absetzen, decantirt die Flüssigkeit und mit ihr die oberste graue Schicht, welche etwas unzusammenhängenden Kleber enthält; zwischen Fliesspapier trocknet man das weisse, im Gefäss abgesetzte Stärkemehl. Man legt ein Stück davon auf eine Glasplatte und zertheilt es mit einer Kalilösung die auf 100 Th. Wasser $1\frac{3}{4}$—2 Th. Kali enthält. Die Körner der Kartoffelstärke quellen stark auf, während die des Weizenmehls unverändert bleiben. Man reinigt nun die Platte, so dass die überschüssige Flüssigkeit abläuft, und trocknet vorsichtig den Rückstand in der Wärme. Auf der trocknen, an dem Glase haftenden Platte lässt man einen Tropfen einer Jodlösung fallen; eine starke Loupe genügt, um die Kartoffelstärkekügelchen zu sehen, in Form schöner abgeplatteter Scheiben, mit runden Rändern mehr oder weniger durch Jod gefärbt, umgeben von unzähligen kleinen Körnchen, die nichts anderes als Weizenstärkekörner sind. Der Unterschied zwischen beiden ist so enorm, dass keine Täuschung möglich ist.

Will man schneller verfahren, so wendet man das Mehl unmittelbar an, nachdem man es von der Kleie befreit hat.

Da das Roggenmehl zwar wesentlich vom Weizenmehl ab-

*) *Annal. de chim et de phys. LXI, 366.*

weicht, aber die Differenz fast nur den Klebergehalt betrifft, den man leicht durch Kneten mit Wasser daraus entfernen kann, und die Stärke in beiden sich ganz gleich verhält so kann man eine Verfälschung des Roggenmehls mit Kartoffelstärke sehr leicht auf dieselbe Weise wie die des Weizenmehls erkennen.

Auch im Brod kann man auf diese Weise die Gegenwart der Kartoffelstärke finden, indem man ein Stückchen Krume, so gross wie ein Weizenkorn auf eine Glasplatte legt, mit der Kalilösung behandelt und leise zerdrückt. Dabei treten einige Stärkekörnchen heraus, die mit oder ohne Behandlung mit Jod unter der Loupe sich sehr leicht als Weizen- oder Roggenmehlstärkekörner, oder als Kartoffelstärke erkennen lassen. Der Grössenunterschied ist nicht mehr so bedeutend, da die Körner durch die Hitze des Backens aufgeschwollen sind.

Um die Verfälschung des Weizenmehls mit dem der Leguminosen zu erkennen, kann man die Entdeckung des Legumins benutzen, das in den letzern vorkommt.

Das Legumin ist der Gegenstand einer speciellen Arbeit Braconnot's*) gewesen, es findet sich in grosser Menge in dem Mehle der Leguminosen, während es nicht auftritt in dem Weizenmehl, oder doch nur in sehr geringer Quantität, wenn man das Pflanzencasein für identisch mit dem Legumin halten muss. Es lag also sehr nahe, das Legumin in solchem Mehl zu suchen, von dem man eine Verfälschung mit dem Mehl der Erbsen, Linsen und Bohnen vermuthete. Ich zertheilte reines Weizenmehl und solches, dem letztere Verfälschung zugefügt worden war, in Wasser, und brachte die Masse auf ein Filtrum. Die hindurchgehende Flüssigkeit wurde mit Essigsäure behandelt, welche das Wasser von dem unreinen Mehl trübt, aber auch das, wenngleich schwächer, welches von dem reinen Mehl abgelaufen war; so dass man diese Entdeckung des Legumins nicht zu den gewünschten Zwecken benutzen kann.

Martens, der sich gleichfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, ist bei diesem Mittel zu dem entgegengesetzten

---

*) *Ann. de chim. et de phys.* XXXIV, 68.

Resultate gelangt und meint, dass man diese Verfälschung mit Hülfe der Essigsäure noch zu 4—5§ aufzufinden im Stande sei*).

Martens schreibt zu diesem Zwecke vor, das verdächtige Mehl mit dem doppelten Volumen Wasser zu mengen, und es damit 2 Stunden stehen zu lassen, sodann zu filtriren, den Rückstand etwas auszuwaschen, und zu dem Filtrat tropfenweise Essigsäure hinzuzusetzen. „Wird diese Flüssigkeit trübe und milchig, so zeigt diess die Gegenwart von Legumin an. Zuviel Essigsäure löst das Legumin wieder auf. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Phosphorsäuretrihydrat gefällt.

Galvani fand, dass durch Beimischung von Erbsen-, Bohnen- und Linsenmehl der Kleber seine plastischen Eigenschaften verliere, so dass er durch ein Sieb hindurch geht. Orfila und Barruel zeigten, dass der Kleber hierbei nur fein vertheilt, und nicht etwa zerstört werde**), wogegen Rodriguez behauptet, dass das Gemenge einen viel festeren Kleber gebe als reiner Weizen***). Man kann bei dieser Verschiedenheit natürlich das Verhalten des Klebers nicht als Kennzeichen anwenden, um so weniger, da das verdorbene reine Weizenmehl gar keinen Kleber****) oder nur solchen enthält, welcher sich im Wasser leicht vertheilt †).

Man hat gefunden, dass die Verfälschung mit Bohnenmehl ein Brod von weinig-rother Farbe giebt; man wendet dieses Mittel an, um dem Mehle eine sehr gesuchte gelbliche Farbe zu ertheilen ††). Die Menge der zugesetzten Substanz muss aber dann sehr gross sein, denn ein Brod von 100 Grm. Weizenmehl zu dem 20 Grm. Bohnenmehl gesetzt waren, hatte in der Farbe gar nichts Auffallendes.

Eine Verfälschung mit einem Drittel Wickenmehl macht das Brod sehr schlecht schmeckend und riechend. Indessen wird wohl Niemand einen so offenbaren Betrug unternehmen.

Ich versuchte nun die Einwirkung des Kalis auf die verschiedenen Mehle als Kennzeichen zu benutzen, wie es mir bei

*) *Bullet. de l'Académie de Bruxelles XIII, 178.*

**) *Devergie Médicine légale II, 876.*

***) *Annales de chim. et de phys. 2 Sér. XLV, 55.*

****) *Dumas, chimie appliquée VI, 5631.*

†) *Bussy, Annales d'hygiène publique XXXII, 315.*

††) *Dumas a. a. O. 5630.*

der Kartoffelstärke so gut gelungen; jedoch ohne Erfolg, denn die Stärkekörner der Leguminosen sind denen des Weizens ausnehmend ähnlich *).

Ich habe zwei andere Methoden der Untersuchung aufgefunden, welche sich zum Theil auf Bohnen, Wicken und Erbsen im Allgemeinen beziehen, oder auf Bohnen und Wicken im Besonderen.

Wenn man das Mehl der Bohnen oder der Wicken mit siedendem Alkohol behandelt, filtrirt, und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft, so erhält man einen schmutzig-gelben Rückstand, ganz ähnlich, wie ihn der Weizen auch liefert. Sticktoffsäure macht sie tiefer, Ammoniak bräunt sie. Wenn man jedoch das Extract mit Stickstoffsäure von 35 Grad befeuchtet, bis zur Trockne vorsichtig abdampft, und darauf den Dämpfen von Ammoniak aussetzt, so erscheint eine sehr schöne kirschrothe Färbung, ähnlich der, welche die Harnsäure unter gleichen Umständen liefert. Weizen und Roggen bieten nichts derartiges dar. Ist Weizen- oder Roggenmehl mit dem Mehle jener Stoffe verfälscht, so zieht man es nicht mit Alkohol aus, sondern reagiert unmittelbar auf das Mehl selbst. Man lässt in einer Porcellanschale an den Wänden eine sehr dünne Schicht des Mehles anhaften, giesst auf den Boden einige Tropfen Stickstoffsäure, von 35°, ohne das Mehl zu befeuchten, und erhitzt mit einer Spirituslampe die Schale sehr schwach, ohne dass die Säure ins Kochen kommt, und von Zeit zu Zeit die Wände der Schale, um zu verhindern, dass die Dämpfe der Säure sich auf dem Mehle condensiren. Nach einigen Augenblicken sieht man die unteren Theile des Mehles, sich sehr schön gelb färben, während die höhern weiss bleiben. Man saugt jetzt die Säure ab, und ersetzt sie durch Ammoniak, welches man gelinde erwärmt. War das Mehl rein, so sieht es gelb oder weiss aus; war es verfälscht mit Bohnen- oder Wickenmehl, so zeigt die weisse Masse zahlreiche rothe Flecke.

---

*) Beiläufig sei bemerkt, dass die Weizenstärkekörner, welche man durch Kneten des Mehles erhält, sehr viel empfindlicher gegen Kali sind, als die, welche man im Handel unter dem Namen des Amidon bekommt. Diese haben durch die Fäulniss der andern Substanzen eine viel bedeutendere Festigkeit erlangt.

Diese eigenthümliche Substanz wird weder durch die Bereitung des Brods, noch durch die Temperatur des Backofens zerstört. Man kann sie noch ausziehn und nachweisen, wenn das Brod auf 100 Th. Weizenmehl 10 Th. Bohnenmehl enthält.

Das verdächtige Brod wird in einem Porcellanmörser, etwa 30 Grm. von der Krume, mit einem halben Liter Wasser innig zerrührt, und durch ein seidenes Sieb gegossen. Die Flüssigkeit die hindurch läuft sondert sich nach einer halben Stunde in zwei Schichten; die obere wird abgehoben und vorsichtig bis zur Dicke eines flüssigen Kleisters eingedampft. Der Rückstand wird mit $\frac{1}{10}$ Liter Alkohol von 38—40° Dichtigkeit erschöpft, und die filtrirte Flüssigkeit in einer geräumigen Porcellanschale eingedampft. Der letzte Rest wird an den Wänden der Schale umhergeschwenkt, und so in dünnen Schichten darauf aufgetragen, sodann schüttet man zehn Cubikcentimeter Schwefeläther in die Schale, schwenkt diese auf dem eingetrockneten Rückstand umher, und zieht so einen der Reaction nachtheiligen Stoff aus. Man trocknet den von Aether befreiten Rückstand sehr gelinde, und wendet die Stickstoffsäure und das Ammoniak, wie oben angeführt ist, an.

Die rothe Farbe des Rückstands tritt namentlich dort lebhaft durch die Einwirkung des Ammoniaks hervor, wo die Stickstoffsäure denselben berührt hat. Ist die Reaktion nicht deutlich, so kann man sie durch die Einwirkung einer neuen Menge von Salpetersäure beleben. Roggenbrod giebt nicht wie Weizenbrod bei der Verfälschung eine schöne rothe, sondern nur eine ziegelrothe Farbe.

Um die Verfälschung des Mehles mit Bohnen, Erbsen und Wicken zu erkennen, kann man sich auch der Einwirkung der Kalilauge auf die Cellulose, die in dem Mehle enthalten ist, bedienen. Die Kalilauge zerstört nicht die Cellulose der Leguminеen, so dass man sie erkennen kann, wenn man das mit Kalilauge behandelte Mehl derselben unter dem Mikroskope untersucht; das Mehl des Weizens und Roggens, auf dieselbe Weise behandelt, lässt nichts davon entdecken.

Das verdächtige Mehl wird durch ein feines seidenes Sieb

gebeutelt*) um die Kleie abzuscheiden, deren Cellulose zu grob ist und die Beobachtung stören könnte. Das Mehl wird unter das Objectiv eines Mikroskops gebracht, mit Kalilauge aus 10 Th. Kali und 150 Th. Wasser befeuchtet. War das Mehl rein, so wird es in eine gleichartige gummiähnliche Masse verwandelt; im Gegentheil entdeckt man leicht die Struktur der Holzfaser. Sind durch Kleienreste dennoch Cellulosentheile von Weizen oder Roggen erhalten, so sind diese durch ihre geringere Dimension, durch ihre Form und Farbe leicht zu unterscheiden.

Man hat angefangen, das Mehl von Weizen und Roggen mit Mais zu versetzen; auch weiss man, dass $\frac{1}{7}$ Reismehl dem Brode die Eigenschaft, viel Wasser zurückzuhalten ertheilt. Die erhaltenen Maisstärkekörner erscheinen unter dem Mikroskope als isolirte Stärkekörner und eckige, durchsichtige Bruchstücke, die gefärbt sind. Ganz ähnlich erscheinen die Reisstärkekörner, die jedoch in ihren eckigen Fragmenten farblos sind. Um im Mehle diese Beimischung zu entdecken, rühre ich dasselbe mit Wasser an, und giesse die stärkehaltige Flüssigkeit in ein konisches Glas. Die überstehende Flüssigkeit wird nach 15 Minuten abgegossen, und der Absatz unter dem Mikroskop geprüft.

Die Verfälschung mit Kreide ist sehr leicht durch das Aufbrausen des feuchten Mehles mit Chlorwasserstoffsäure zu bemerken. Um quantitative Untersuchungen zu machen, kann man nur die Vergleichung von bekannten Mischungen mit den zu prüfenden anwenden.

---

*) Das auf den amerikanischen Mühlen gemahlene Mehl geht vollständig durch das feinste Seidensieb hindurch, da es bereits so gesiebt, auch selbst viel feiner gemahlen ist. Md.

XXVIII.

Untersuchung über die Verfälschung der Cerealien und die relative Menge der unorganischen Bestandtheile in denselben.

Von

Louyet.

(Bulletins de l'Academie royale des sciences etc. de Bruxelles. T. XIV. 2. 322.

(Im Auszuge.)

Da die analytische Untersuchung der Samenaschen der Cerealien, so wie der Leguminsosen sehr verschiedene Resultate geben, so habe ich geglaubt, diess als Mittel anwenden zu können, um die Verfälschungen des Mehles durch diese Früchte zu entdecken. Es steht, trotz des Widerspruchs einiger ausgezeichneten Physiologen fest, dass in der Zusammensetzung der fixen Bestandtheile der reifen Samen einige Unterschiede stattfinden, die wahrscheinlich von der verschiedenartigen Zusammensetzung des Bodens abhängen, auf dem sie wachsen.

Dass die fixen Bestandtheile der Pflanzen nicht allein in ihrer relativen Quantität in den einzelnen verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze wechseln, sondern auch ihrer ganzen Zusammensetzung nach, haben bereits die Untersuchungen von Saussure nachgewiesen.

Johnston hat gezeigt, wie nicht allein die verschiedenen Theile der Pflanzen, sondern auch die verschiedenen Partien eines und desselben Theiles ganz wechselnde Quantitäten von Asche gaben, indem er das Stroh des Weizens zwischen 3 und 18 p. C., das des Hafers zwischen 3 und 10% bei den verschiedenen Proben schwankend fand. Dauheny hält diess für eine ganz neue Beobachtung, indem er nur die Kieselerde wechseln sah, die er für ein Sekretionsprodukt hält.

Die Pflanzen, welche unter verschiedenen Verhältnissen wuchsen, wechselten nicht in ihren Aschenbestandtheilen; die Pflanzen, welche am Ufer des Meeres wuchsen, enthielten nicht mehr Natron, als die aus dem Innern von England; im Gegentheil fand er einmal das Umgekehrte.

Meine eigenen Beobachtungen wenden meine Meinung der von Daubeny zu, in Hinsicht auf Aehnlichkeit des Gewichts und der Natur der fixen Bestandtheile der gleichen Theile *reifer* Pflanzen, wenn sie auch von verschiedenen Terrains stammen. Ich glaube überhaupt, dass die Salze, deren Gegenwart für die Pflanze nothwendig scheint, wie die Phosphate für die Cerealien, die Kieselsäure für die Carexarten und Schilfarten, nicht wesentlich bei einer und derselben Art wechseln können. So fand ich in den Erbsen aus der Umgebung von Brüssel 3,32% Asche, Rammelsberg in solchen aus Deutschland 3,28. Bei weissen Bohnen fand ich 3,20; Saussure bei Vicia faba 3,28. Rammelsberg hat die Erbsen nicht eingeäschert, er hat sie im bedeckten Tiegel verkohlt, und die fein gepulverte Kohle mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpft, und den Rückstand dann erst verbrannt.

Ich habe unmittelbar verbrannt, so dass es sich daraus ergiebt, dass diese Methode keinen Verlust bewirkt*). Die Differenzen, welche bei den Analysen gefunden werden, rühren meiner Meinung nach von der verschiedenen Reife, oder von der mehr oder weniger feuchten Witterung her, durch welche letztere eine gewisse Menge leicht löslicher Salze fortgeführt werden kann, oder endlich von der Verschiedenartigkeit der Species derselben Pflanzengattung.

Saussure glaubt (*Recherches chimiques sur la végétation*), dass das Verhältniss der Elemente der Pflanzenaschen, stets abhängig sei von dem, nach welchem der Boden daraus zusammengesetzt sei. Seiner Meinung nach geben die Pflanzen, welche auf einem Boden wachsen, der von einer kieseligen Felsart stammt, unter fast gleichen Verhältnissen eine Asche, die mehr Kieselsäure und weniger Kalk enthält als die, welche auf einem Kalkboden gewachsen sind.

Lampadius indessen machte fünf Versuchsbeete von 4 Fuss im Quadrat, und 1 Fuss tief, in denen er Gartenerde mischte mit Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Magnesia, sodann

*) Der Aschengehalt konnte jedoch leicht von einander verschieden sein, und möglicher Weise durch einen Verlust, den Herr Louyet erfahren, ausgeglichen sein. Die Uebereinstimmung beweist weder, dass der Aschengehalt gleich gewesen sei, noch dass die Verbrennung ohne Verlust stattgefunden. Md.

8 Pfd. Kuhdünger zu einem jeden hinzusetzte, worauf er Roggen säete. Alle fünf Sorten lieferten dieselben Aschen. Nach Saussure sind die Verschiedenheiten zwischen der Produktion der Kalk- und Kieselerde nur vorhanden, wenn die Extraktivstoffe, welche die Pflanzen ernähren, verschiedene Mengen von Kieselsäure oder Kalk enthalten, und die Pflanzen, welche auf kalkigem oder granitigem Sande wachsen, gedüngt durch denselben Dünger oder die gleichen Humusboden enthalten ähnliche Aschen. Ich kann diese Meinung nicht völlig theilen, denn es würde sich aus derselben ergeben, dass die Pflanzen nur aus dem Dünger ihre Nahrung zögen.

Ausser den oben angegebenen Ursachen der Verschiedenheit der Analyse derselben Theile gleicher Pflanzen ist ohne Zweifel die Zeit der Ernte etwas sehr einflussreiches, so dass man die verschiedenen Theile einer und derselben Pflanze nicht vergleichen kann, wenn sie nicht auf demselben Boden, und zu gleicher Zeit geerntet sind.

Bei der Einäscherung ganz reiner Weizenmehlsorten habe ich oft kleine Verschiedenheiten in der Menge der Asche beobachtet; sie rühren z. Th. von verschiedenartigen Weizensorten her, auch von einigen fremden Körnern, die durch Zufall beim Dreschen hinzugekommen sind. — Ich glaube übrigens, dass man beim vorsichtigen Einäschern stets die gleiche Menge von Asche erhält, und dass dabei kein Verlust stattfindet.

Im Allgemeinen habe ich aus gebeuteltem Weizenmehl, [illegible] bei 100° C. getrocknet war, als Maximum 0,8% Asche erhalten, aus gebeuteltem Roggenmehl mindestens 1%. Mehl der kleinen weissen Bohne gab gebeutelt und getrocknet 3% Asche, Leinkuchen, mit Alkohol erschöpft, 10%.

Eine Zumischung der letzten Substanzen zu dem Mehl des Weizens muss also den Aschengehalt beträchtlich erhöhen; 10% von Bohnenmehl verdoppelt bereits die Asche. Aber auch die Zusammensetzung wird durch den Zusatz der Leguminosen wesentlich verändert. Die Cerealien, der Lein und Hanf hinterlassen zweibasisch-phosphorsaure Salze, welche das stickstoffsaure Silberoxyd weiss fällen. Die Leguminosen, Cruciferen und Coniferen hinterlassen dreibasische Phosphate, welche dasselbe Salz gelb fällen, so dass wenn die Menge des Zusatzes der *Leguminosen* etwas bedeutend ist, die Weizenmehlasche das

Silbersalz satt gelb fällte. Ausserdem ist die Asche der Leguminosen sehr zerfliesslich und alkalisch, wodurch eine Verfälschung des Weizenmehles damit sehr leicht erkennbar wird. Die des gebeutelten Weizenmehles ist trocken nnd halbgeschmolzen; sie ändert sich nicht an der Luft. Mit einer sehr kleinen Menge Wasser behandelt, macht sie diess ganz schwach alkalisch, so dass es es nicht einmal auf Curcumapapier reagirt. Ein Zusatz von 12§ Bohnenmehl genügt, um diese Eigenschaften gänzlich zu verändern. Die Asche zieht Feuchtigkeit an, mit etwas Wasser behandelt giebt sie eine Flüssigkeit, welche stark das rothe Lakmuspapier bläut, und Curcumapapier bräunt. Ausserdem findet man in der Asche der Leguminosen ein alkalisches Chlorür, welches im Weizen fehlt, und im Roggen nur zufällig enthalten ist. Der weisse Silberniederschlag der Aschenlösung der letztern bleibt dem Lichte ausgesetzt weiss, während der gelbe Niederschlag der Leguminosen am Lichte nach einiger Zeit violett wird. Die darüber stehende Flüssigkeit wird bei der letzten weinroth, was bei dem Weizen niemals, bei dem Roggen sehr selten geschieht. Der Silberniederschlag der letzteren wird am Lichte grau.

Ohne Zweifel genügen diese Kennzeichen nicht, um die Verfälschung mit Sicherheit nachzuweisen, aber man wird durch sie die mikroskopische Untersuchung, wie sie Donny vorgeschrieben, wesentlich unterstützen. Die mikroskopische Untersuchung kann sich natürlich nur immer auf sehr kleine Quantitäten beschränken, und man kann hierzu durch Zufall gerade die Parthien auswählen, die keine oder sehr unbedeutende Einmengungen zeigen.

Die Aschengehalte der Cerealien und der Stoffe, die zur Verfälschung derselben angewendet werden können, wie auch einige andere, habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Verbrennung geschah im Platintiegel bei möglichst gelinder Hitze, ohne Anwendung von Stickstoffsäure.

Einäscherungs-Tabelle.

Mehl oder Körner.	Aschengehalt in g.	Bemerkungen.
Weizenmehl von 1846	0,9	Von einem Brüsseler Becke
Dasselbe " "	0,9	" " " "
" mit 1/10 Bohnen	1,3	Berechnet 1,2.
" " " "	1,2	
" brauner W. 1843	0,8	Umgegend von Brüssel.
Dasselbe mit der Kleie	2,1	
Die Kleie von diesem	3,9	Enthielt noch Mehl.
Weizenmehl von 1847. 3 Versuche	0,78	Umgegend von Brüssel.
Dasselbe	0,64	Dampfmehl.
Roggenmehl mit Kleie 1847	2,00	Umgend von Brüssel.
Dasselbe ohne Kleie	1,00	
Roggenmehl mit Kleie 1846. 2 Versuche	2,00	Umgegend von Wavre.
Roggenmehl ohne Kleie 1846	1,00	
Roggenmehl mit Kleie 1847	2,1	Umgegend von Löwen. De schwerste Roggen, das Hectoliter 76 Kilogrm.
Roggenmehl ohne Kleie 1847	1,1	
Alter russ. Roggen mit Kleie	2,0	
Derselbe ohne Kleie	1,1	
Gerste von 1847 mit Kleie	3,0	Umgegend von Wavre.
Gerstenmehl	2,3	
Hafer mit Kleie 1846	3,2	
Hafermehl, gebeutelt	2,0	
Hafer mit Kleie 1849	3,1	
Hafermehl, gebeutelt	2,0	
Enthülster Reis	0,4	Die Asche hielt Kohle.
Mais mit Kleie	2,2	Umgegend von Brüssel
Maismehl, gebeutelt	2,0	
Französisches Maismehl	1,3	
Buchweizen mit Kleie	2,2	
Buchweizenmehl, gebeutelt	2,4	
Bohnen mit Kleie	3,0	
Bohnenmehl, gebeutelt	3,2	
Erbsen mit Kleie	3,3	
Erbsenmehl, gebeutelt	3,0	
Leinmehl im Handel	19	
Leinmehl	7,2	Gemahlener Leinsamen.
Dasselbe ohne Oel	10,0	
Gemahlener Reis	4	
Dasselbe ohne Oel	6	
Reiskuchen	6	
Roggenbrod	2,6	
Kartoffelstärke	1,4	

Die Schwankungen, welche sich in den Aschengehalten der eizensorten ergaben, sind vorzugsweise auf die Verschiedentigkeiten der Pflanzen zu schieben.

Der Roggen mit der Kleie enthält die doppelte Menge Asche, e das gebeutelte Weizenmehl.

Hafer von zwei verschiedenen Ernten aus demselben Boden thielt die gleiche Menge Asche. Die Erbsen und kleinen issen Bohnen enthalten gleiche Aschenmengen.

Das Leinmehl aus dem Handel, welches ich geprüft habe, isste mit mineralischen Stoffen verfälscht sein; eben so der psölkuchen; letzterer kann Sand enthalten haben.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate anderer Cheker zusammengestellt, welche z. Th. deshalb nicht übereinmmen, weil die Pflanzen verschiedenen Varietäten angeirten, auch weil sie nicht bei derselben Temperatur getrocknet orden waren. Boussingault hat stets bei 120° C. getrocknt, daher er 4% Asche in Hafer gefunden, während ich nur % antraf.

Saamen.	Analytiker.	Aschengehalt
Weizen	Boussingault	2,40
„ von Hopeton	Way	1,81
„ „ „	„	1,51
„ „ „	„	1,48
„ „ Spalding	„	1,81
„ „ Rampart	„	1,73
„ „ „	„	1,65
„ „ Hopeton	„	1,56
„ „ „	„	1,63
„ „ „	„	1,61
„ „ „	„	1,63
„ „ „	„	1,71
„ „ „	„	1,69
„ „ „	„	1,76
„ „ französischer	„	1,55
„ „ ägyptischer	„	1,97
„ „ polnischer	„	1,50
„ „ Marianopel	„	1,70
„ „ „	Sprengel	1,11
Gerste aus der Moldau	Way	2,12
„ „ „ „	Bichon	2,37
„ „ „ „	Way	2,04
„ „ „ „	Daubeny	1,90
Gerste Chevallier	Way	2,25
„ „	„	2,43
„ zweizeilige	Koechlin	2,70
„ „	Wiegmann u. Polstorff	2,432
Hafer von Hopeton	Way	2,27
„ „ Potato	„	2,45
„ polnisch	„	2,65
„	„	3,31
„	„	2,75
„	Boussingault	4,00
„	Sprengel	2,50
Roggen	Bichon	2,42
„	Way	1,36
„	Sprengel	1,04.

Werden die Aschen der Mehlsorten mit etwas Wasser ausgezogen, so geben die Lösungen verschiedene Reaktionen, die sehr gut als Leitfaden der Untersuchung dienen können:

Aschen.	Durch stickstoffsaures Silberoxyd.	Rothes Lakmuspapier.	Gelbes Curcumapapier.
Weizen von 1844, 46, 47.	Weisser Niederschlag; Flüssigkeit darüber durchsichtig, farblos. Niederschlag durch Licht nicht verändert.	Sehr schwache alkalische Reaktion.	Nichts.
Weizen mit ⅛ Bohnenmehl.	Weisser Niederschlag.	Blau.	Deutlich braun.
Gebeutelter Roggen.	Weisser Niederschlag; wird am Lichte grau; Flüssigkeit darüber leicht gefärbt.	Blau.	Braun.
Gerste.	Weisser Niederschlag.	Sehr schwache alkalische Reaktion.	Nichts.
Hafer.			
Kartoffelstärke.	Nichts.	Nichts.	Nichts.
Kleine weisse Bohnen.	Gelblicher Niederschlag; wird am Licht dunkler; Flüssigkeit darüber bräunlich.	Stark blau.	Stark braun.
Erbsen.			
Buchweizen.	Weisser Niederschlag.	Blau.	Schwarzbraun.
Gebeuteltes Buchweizenmehl.	Weisser Niederschlag.	Nichts.	Nichts.
Mais.	Weisser starker Niederschlag.	Blau.	Nichts.
Rapskuchen.	Nichts.	Nichts.	Nichts.
Rapskörner.	Schwache Trübung; dann gelblicher Niederschlag.	Nichts.	Nichts.
Leinsamen.	Nichts.	Nichts.	Nichts.
Käufliches Leinmehl.	Starker gelber Niederschlag.	Stark blau.	Stark braun.

Wenn also 5 Grammen gebeuteltes Weizenmehl, bei 100° getrocknet, mehr als 0,045 Grm. Asche geben, so ist die vollkommene Sicherheit verhanden, dass es verfälscht sei. Erreicht die Asche nur 0,100, so ist die Verfälschung gewiss nicht durch eine mineralische Substanz bewirkt, da dies erst bei 2% lohnen würde, so dass die Asche dann 0,200—0,250 betragen müsste.

Ist die Asche über 0,050 Grm. ohne 0,100 zu erreichen, so ist die Verfälschung wahrscheinlich durch Leguminosen bewirkt, was durch die alkalische Reaktion und die mikroskopische Untersuchung, wie durch die Behandlung des wässrigen Auszugs mit Essigsäure nach Martens ganz sicher erwiesen wird.

Das gebeutelte Roggenmehl giebt von 5° Grm. bei 100° C. getrocknet 0,050—0,055 Grm. Asche. Diese ist stark alkalisch, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne das Papier auf dem es liegt, zu nässen, wie es die Erbsenasche unmittelbar thut. Ein Aschengehalt über 6,100 zeigt eine Verfälschung an.

XXIX.

Ueber die Verfälschungen des Mehles und des Brodes.

Von

Donny und *Mareska*.

(Ibid. Bd. I, 560.)

Um Buchweizen darin zu erkennen, malaxirt man das Mehl in einem Wasserstrahl auf einem Siebe, wäscht das Stärkemehl welches hindurchgeht, mehreremale, ohne es sich längere Zeit absetzen zu lassen. Unter der Loupe zeigt das Mehl ausser den gewöhnlichen Stärkekörnern, sehr regelmässige polyedrische Fragmente, welche aus zusammengehäuften sehr kleinen Stärkekörnern gebildet sind, aus den Perispermen des Buchweizens. Man kann auf diese Weise eine Menge entdecken, die geringer ist als 1 p. C.

Leinmehl zeigt mit Wasser vermischt, und mit Kalilauge n 14$^0_0$ behandelt, unter dem Mikroskop eine grosse Menge gelmässiger Fragmente von glasigem Ansehen, kleiner als die irkekugeln, von röthlicher Farbe und quadratischer Form. e rühren von der Umhüllung des Korns, wo sie in farbloser embran neben einander gelagert sind.

Verfälschtes Brod und Mehl zeigt diese Körner gleichfalls, lbst bei 1$^0_0$ des Zusatzes.

Da der Oelkuchen des Leins nicht völlig von Oel befreit , so lässt der Gehalt des Oels gleichfalls sich als Kennzeichen nutzen. Man zieht die verdächtige Substanz mit Aether aus; rdampft diesen, und behandelt den Rückstand mit rauchender ickstoffsäure; diese verwandelt das Oel des Roggens in eine te, schön rothe Masse. Man wäscht sie mit Wasser, nimmt e mit wenig kochendem Alkohol von 36° auf, und decantirt iss. Abgedampft lässt er das Leinöl zurück, welches, auch i geringer Verfälschung, leicht erkennbar ist.

Der Leinsamen enthält eine beträchtliche Menge vegetalischen Schleimes, der in Wasser löslich und durch sisch-essigsaures Bleioxyd fällbar ist. Martens hat diese genschaft für ein gutes Kennzeichen gehalten; da jedoch eine Gummilösung dieselben besitzt, und nach Einof Roggen 11$^0_0$ davon enthält, so ist es ein sehr unsicheres ittel, diese Verfälschung zu erkennen.

XXX.

Ueber das Anisol und Phenetol.

Von

August Cahours.

(Ann. de chim. et de phys. XXVII, 439.)

In einer früheren Abhandlung über das Anisöl und die Anissäure zeigte ich, dass die letztere, wenn sie mit überschüssigem Baryt destillirt wird, in ein kohlensaures Salz, das als Rückstand bleibt und in einen Homolog des Phenols übergeht, welchen ich mit dem Namen Anisol bezeichnete. In derselben Abhandlung suchte ich hinsichtlich des salicylsauren Methyloxydes zu beweisen, dass dieser Körper isomer mit der Anissäure ist, sich aber von derselben durch viele Eigenschaften, namentlich dadurch unterscheidet, dass er sich unter dem Einfluss einer siedenden concentrirten Kalilösung in Holzgeist und Salicylsäure verwandelt, aber bei der Destillation mit überschüssigem Baryt ein vollkommen mit dem aus der Anisäure erhaltenen identisches Anisol giebt. Unabhängig von der Darstellungsart des Anisols zeigt dieser Körper folgende Eigenschaften.

Er erscheint als farblose, vollkommen klare, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 152° siedet und deren spec. Gewicht 0,991 bei 15° beträgt. Er löst sich in einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure vollständig auf, und giebt eine in Wasser gänzlich lösliche Verbindung. Durch Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, erhält man eine Verbindung, die sich beim Abdampfen in Form sehr glänzender, weisser Blättchen abscheidet. Wendet man anstatt der gewöhnlichen Schwefelsäure rauchende an, mit der Vorsicht einen Ueberschuss derselben zu vermeiden, so erhält man dieselbe Säure; in diesem Falle aber fällt Wasser aus der sauren Flüssigkeit krystallinische Flocken, die sich in Alkohol lösen, und aus demselben beim Abdampfen in Gestalt feiner Nadeln ausscheiden.

Durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf Anisol ent-

stehen schöne krystallisirte Produkte, die aus der ursprünglichen Substanz durch Substitution entstanden sind.

Rauchende Salpetersäure erzeugt mit dem Anisol drei Produkte, die je nach den Verhältnissen der angewendeten Substanzen und der Dauer der Einwirkung verschieden sind.

Wurde die Salpetersäure nur in geringer Menge angewendet und eine Steigerung der Temperatur vermieden, so bildet sich ein flüssiges Produkt, das sich von dem Anisol nur dadurch unterscheidet, dass ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt worden ist.

Behandelt man das Anisol mit überschüssiger rauchender Salpetersäure und lässt einige Minuten lang sieden, so scheidet sich durch Zusatz von Wasser, eine gelbe Flüssigkeit ab, die bald zu einer bernsteingelben in siedendem Alkohol löslichen Masse erstarrt, aus welchem sie sich beim Erkalten in Gestalt langer gelber Nadeln absondert. Dieser Körper ist das Binitroanisol. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man auf Anissäure die zwei- bis dreifache Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure bei einer Temperatur von 90—100° ungefähr eine halbe Stunde lang einwirken lässt. Das Binitroanisol wird von einem sauren Produkte begleitet, das in schönen goldgelben, glänzenden Schuppen krystallisirt. Ich werde auf diesen Körper später zurückkommen.

Wenn man Anisol mit einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man ein drittes Produkt, das Trinitroanisol, das man gleichfalls darstellen kann, wenn man Anissäure oder Nitroanissäure mit demselben Säuregemisch behandelt.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper sind schon ausführlich in einer früheren Abhandlung beschrieben worden, so dass ich darauf nicht zurückzukommen nöthig habe.

Nitroanisol.

Man erhält das Nitroanisol, indem man Anisol mit rauchender Salpetersäure behandelt und das Gefäss, in welchem man die Operation vornimmt, abkühlt und in gestossenes Eis bringt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man eine schwarzblaue Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles, das man durch Waschen mit Wasser, welches durch et-

was kohlensaures Kali alkalisch gemacht worden ist, und darauf folgende Digestion über geschmolzenem Chlorcalcium reinigt und zuletzt destillirt. Antheile unveränderten Anisols gehen zuerst über, worauf das Nitroanisol überdestillirt. Um letzteres zu isoliren, bringt man die Flüssigkeit in eine Retorte, die mit einem Thermometer versehen ist; so wie der Siedepunkt constant bei 260° ist, wird die Vorlage gewechselt.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint das Nitroanisol als eine bernsteingelbe helle Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist. Sie siedet zwischen 262—264° und besitzt einen Geruch, der gewisse Aehnlickeit mit dem der bitteren Mandeln hat.

Durch eine wässrige Lösung von Kali wird das Nitroanisol selbst in der Wärme nicht verändert.

Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf; durch Wasser wird aus dieser Lösung das Produkt unverändert abgeschieden. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, wandelt es sich allmählich in Bi- und Trinitroanisol um.

Durch eine weingeistige Lösung von Schwefelammonium wird es schnell angegriffen; es setzt sich Schwefel ab und in dem Alkohol befindet sich eine neue organische Base gelöst, die sich vom Toluidin nur durch zwei Aequivalente Sauerstoff unterscheidet.

Bei der Analyse gab das Nitroanisol folgende Resultate:

I. 0,545 Grm. Substanz gaben 0,238 Grm. Wasser und 1,103 Kohlensäure.

II. 0,516 Grm. Substanz gaben 41 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 759 Millimeter Barometerstand, das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,19	—
Wasserstoff	4,84	—
Stickstoff	—	9,29
Sauerstoff	—	—

Die Formel:

$$C_{14}H_7NO_6$$

erfordert

C_{14}	84	54,90
H_7	7	4,57
N	14	9,14
O_6	48	31,39
	153	100,00.

Der Körper, der sich hierbei bildet, unterscheidet sich von dem Anisol

$$C_{14}H_8O_2$$

dadurch, dass ein Aequivalent Wasserstoff druch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt worden ist.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitroanisol.

Anisidin. Es wurde oben angegeben, dass das Nitroanisol durch eine weingeistige Lösung von Schwefelammonium unter Absatz von Schwefel und Bildung einer neuen Base zersetzt werde. Um letztere zu erhalten, dampft man die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme ab, setzt einen geringen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, nachdem die Flüssigkeit bis auf ein Drittel oder Viertel ihres früheren Volumens abgedampft worden ist, und filtrirt darauf ab, um den Schwefel zu trennen. Die gelbbraune Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme abgedampft, beim Erkalten setzen sich Nadeln des salzsauren Salzes der neuen Base ab. Das Salz wird auf Fliesspapier getrocknet und darauf aus einer Retorte mit einer concentrirten Kalilösung destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, das nach dem Erkalten erstarrt.

Die erhaltenen Krystalle gaben bei der Analyse folgende Resultate:

0,453 Grm. Subtanz gaben 0,292 Grm. Wasser und 1,128 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	67,85
Wasserstoff	7,15

Die Formel

$$C_{14}H_9ON_2$$

erfordert

C_{14}	84	68,29
H_9	9	7,32
N	14	11,38
O_2	16	13,01
	123	100,00.

Diese Base giebt mit Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz. Wenn man eine concentrirte und heisse Lösung dieses Salzes in eine ebenfalls concentrirte Lösung von Platinchlorid giesst, so setzt sich beim Erkalten das Platindoppelsalz in gelben Nadeln ab. Mit Oxalsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet diese Base gleichfalls krystallisirbare Salze.

Da das Nitroanisol nur ausserordentlich schwierig dargestellt werden kann und grosse Quantitäten Anisol angewendet werden müssen, um auch nur kleine Mengen von diesem Produkt zu erhalten, so konnte ich auch die Base *Anisidin* nur in geringen Mengen darstellen. Sie unterscheidet sich von dem Toluidin nur durch zwei Aequivalente Sauerstoff, denn:

$$\underbrace{C_{14}H_9NO_2}_{\text{Anisidin.}} = \underbrace{C_{14}H_9N}_{\text{Toluidin.}} + 2O$$

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitroanisol.

Nitro-Anisidin. Da Binitrobenzen und Binitrocumen leicht durch Schwefelammonium angegriffen und in salpetersäurehaltige Alkaloide verwandelt werden, so unterwarf ich Binitroanisol, das sich rein in grosser Menge darstellen lässt, der Einwirkung von Salpetersäure. Behandelt man eine weingeistige Lösung von Binitroanisol mit Schwefelammonium, so geht die Einwirkung sogleich vor sich, man erhält einen reichlichen Schwefelabsatz, während der Alkohol eine Substanz gelöst enthält, welche Säuren vollkommen sättigt und mit denselben krystallisirbare Salze liefert. Um diese neue Base zu isoliren, wird die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme concentrirt; wenn die Flüssigkeit bis auf ein Drittheil ihres ursprünglichen Volumens eingedampft ist, setzt man etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, lässt sieden und filtrirt. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat, scheidet sich ein rother, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ab. Der Niederschlag wird auf einem Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet, darauf in siedendem Alkohol gelöst und zum langsamen Abkühlen hingestellt.

Die auf diese Weise entstandene Base krystallisirt in langen, glänzenden, granatrothen Nadeln. Sie sind unlöslich in

tem Wasser, ziemlich löslich in siedendem; diese Lösung ge-
ht nach dem Erkalten zu einer Masse. Sie löst sich leicht
siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten zum
sten Theil wieder aus.

Aether löst diese Base, besonders in der Wärme, sehr leicht
f. Aus der ätherischen Lösung setzt sie sich in der Kälte
langen, orangegelben Nadeln an. Dieses Alkaloïd bildet mit
lpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure
hr schön krystallisirte Salze; das schwefelsaure Salz ist im
inen Zustande völlig farblos.

Durch Brom wird diese Base energisch angegriffen und es
ldet sich eine harzähnliche Masse, die nicht mehr basische
genschaften besitzt.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,467 Grm. Substanz gaben bei ihrer Verbrennung mit
pferoxyd 0,206 Grm. Wasser und 0,859 Kohlensäure.

II. 0,500 gaben 0,219 Grm. Wasser und 0,915 Grm.
ohlensäure.

III. 0,436 Grm. gaben 60 Centimeter Stickstoffgas bei 11°
d 760 Millim. Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit
sättigt.

IV. 0,500 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,207 Grm.
asser und 0,913 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	50,16	49,91	—	49,79	—
Wasserstoff	4,89	4,85	—	4,81	—
Stickstoff	—	—	16,52	—	16,59
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_8N_2O_6$$

rfordert:

C_{14}	84	50,00
H_8	8	4,76
N_2	28	16,67
O_6	48	28,57
	168	100,00.

Diese Substanz unterscheidet sich von der Base *Anisidin*
adurch, dass in derselben ein Aequivalent Wasserstoff durch
in Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Ich be-
zeichne sie mit dem Namen *Nitroanisidin*.

Bei gelinder Wärme schmilzt diese Substanz und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich gelbe Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen des Destillirgefässes in Gestalt feiner gelber Nadeln condensiren.

Rauchende Salpetersäure greift Nitroanisidin besonders beim Erwärmen lebhaft an, es entwickeln sich rothe Dämpfe in reichlicher Menge und man erhält eine klebrige Masse, die sich nicht mehr in Säuren löst und durch Alkalien dunkelbraun gefärbt wird.

Salzsaures Nitroanisidin erhält man, indem man die Base in siedender Salzsäure auflöst und die Lösung langsam erkalten lässt. Es setzen sich daraus bald bräunlich gefärbte Krystalle ab. Durch Pressen zwischen Filterpapier, wird der grösste Theil der braunfärbenden Substanz aufgenommen. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren der Substanz erhält man einen fast farblosen Körper, der in Gestalt schöner, prismatischer Nadeln erscheint, sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Wasser löst.

Bei der Analyse gab diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,553 Grm. Substanz gaben 0,223 Grm. Wasser und 0,829 Grm. Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. gaben 0,354 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0875 Grm. Chlor.

III. 0,418 Grm. gaben 48 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	40,89	—	—
Wasserstoff	4,47	—	—
Chlor	—	17,50	—
Stickstoff	—	—	13,59
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_9ClN_2O_6$$

erfordert

C_{14}	84,0	41,07
H_9	9,0	4,40
Cl	35,5	17,36
N_2	28,0	13,69
O_6	48,0	23,48
	204,5	100,00.

Bromwasserstoffsaures Nitroanisidin wird wie die vorige Verbindung dargestellt. Es krystallisirt, nachdem es gereinigt worden ist, in fast farblosen Nadeln. Eine Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Broms führte zu der Formel

$$C_{14}H_8N_2O_6, BrH.$$

Das Platindoppelsalz des Nitroanisidins wird erhalten, indem man eine concentrirte und warme Lösung von Platinchlorid in eine ebenfalls concentrirte und warme Lösung des salzsauren Salzes giesst; beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in Gestalt orangegelber Nadeln ab.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. Wasser und 0,413 Grm. Kohlensäure.

II. 0,400 Grm. gaben 0,105 Grm. metallisches Platin.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	22,34	—
Wasserstoff	2,61	—
Platin	—	26,22

welche mit der Formel

$$C_{14}H_8N_2O_6, ClH, PtCl_2$$

übereinstimmen. Diese Formel verlangt

C_{14}	84,0	22,45
H_9	9,0	2,41
Cl_3	106,5	28,46
Pt	98,7	26,37
N_2	28,0	7,48
O_6	48,0	12,83
	374,0	100,00.

Das schwefelsaure Nitroanisidin erhält man, indem man die Base in reiner Schwefelsäure löst, die mit 2½—3 Volumen Wasser verdünnt und gelinde erwärmt worden ist.

Wenn man die nicht gereinigte Base anwendet, so ist die Lösung schwarzbraun gefärbt; bei Anwendung der reinen Base hingegen ist sie fast farblos. In allen Fällen aber erhält man das schwefelsaure Salz farblos und rein, wenn man die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur dicken Syrupsconsistenz abdampft.

Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz in dunkelbraunen strahligen Massen ab; durch Pressen zwischen doppeltem Fliesspapier wird die färbende Substanz fast vollständig entfärbt. Durch Umkrystallisiren im leeren Raume erhält man das Produkt völlig rein. Auf diese Weise dargestellt, erscheint das schwefelsaure Nitroanisidin in Gestalt seidenglänzender Nadeln, die von einem gemeinsamen Mittelpunkte ausgehen. Es löst sich leicht in Wasser, besonders, wenn man dasselbe durch einige Tropfen Schwefelsäure ansäuerte.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,193 Grm. Wasser und 0,713 Grm. Kohlensäure.

II. 0,412 Grm. derselben Substanz gaben 45 Kubikcentimeter Stickstoff bei 17° und 756 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,442 Grm. gaben 0,169 Grm. Wasser und 0,626 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	38,94	—	38,60
Wasserstoff	4,29	—	4,24
Stickstoff	—	12,63	—
Schwefel	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_9N_2SO_{10}$$

verlangt:

C_{14}	84	38,71
H_9	9	4,14
N_2	28	12,90
S	16	7,37
O_{10}	80	36,88
	217	100,00.

Salpetersaures Nitroanisidin wird erhalten, indem man die Base bei gelinder Wärme mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, sättigt. Da das Salz in der Wärme weit löslicher als in der Kälte ist, so scheidet es sich beim Abkühlen fast gänzlich in Gestalt bräunlicher Nadeln ab. Um das Produkt rein zu erhalten, presst man die Krystalle zwischen Fliesspapier, löst sie in siedendem Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure

angesäuert worden ist und lässt die Flüssigkeit langsam erkalten. Das salpetersaure Salz scheidet sich alsdann in prismatischen Nadeln aus, die ziemlich gross erhalten werden können, wenn man langsam abkühlt und 8—10 Grm. Substanz anwendet.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,565 Grm. Substanz gab 0,195 Grm. Wasser und 0,755 Grm. Kohlensäure.

II. 0,390 Grm. Substanz gaben 60 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 761 Millimetern Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,172 Grm. Wasser und 0,668 Grm. Kohlensäure:

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	36,44	—	36,42
Wasserstoff	3,84	—	3,80
Stickstoff	—	18,05	—
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_9N_3O_{12}$$

erfordert:

C_{14}	84	36,37
H_9	9	3,89
N_3	42	18,18
O_{12}	96	41,56
	231	100,00.

Nitrobenzanisid. Wenn man Krystalle von Binitroanisidin in Chlorbenzoyl fallen lässt, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; erhöht man aber die Temperatur, so tritt bald eine lebhafte Reaktion ein, es entsteht Chlorwasserstoffsäure und eine Verbindung, welche dem Benzamid und Benzanilid analog ist. Um diese Verbindung rein zu erhalten, behandelt man die bei vorstehender Reaktion entstehende Masse nach einander mit reinem Wasser, Salzsäure und einer alkalischen Lösung. Man befreit dadurch die Substanz von der anhängenden Benzoësäure und dem Nitroanisidin. Die gereinigte Substanz wird nach wiederholtem Waschen mit destillirtem Wasser in Alkohol in der Siedehitze gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Nitrobenzanisid fast vollständig aus.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint das Produkt in Gestalt röthlichgelber Nadeln, die sich nicht in kaltem und heissem Wasser und kaum in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Siedender Alkohol löst es ziemlich leicht; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt eines Haufwerkes von feinen Nadeln aus. Aether löst es selbst in der Siedehitze in geringer Menge auf und scheidet es beim Erkalten als krystallinisches Pulver wieder ab. In gelinder Wärme schmilzt es; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in geringer Wärme auf und färbt sich dabei dunkelrothbraun.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,378 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Wasser und 0,857 Grm. Kohlensäure.

II. 0,304 Grm. gaben 0,127 Grm. Wasser und 0,686 Grm. Kohlensäure.

III. 0,500 Grm. desselben Produktes gaben 51 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	61,55	61,52	—
Wasserstoff	4,53	4,62	—
Stickstoff	—	—	10,09
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{28}H_{12}N_2O_8$$

erfordert:

C_{28}	192	64,43
H_{12}	14	4,69
N_2	28	9,39
O_8	64	21,49
	298	100,00.

Nitrocinnanisid. Diese Verbindung wird auf dieselbe Weise wie die vorhergehende dargestellt, indem man das Chlorbenzoyl durch Chlorcinnamil ersetzt. Sie wird auf gleiche Weise gereinigt.

Dieses Produkt löst sich wenig in kaltem Alkohol, leicht aber in siedendem, und scheidet sich aus demselben beim Erkalten in Gestalt kleiner gelber Nadeln ab.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,415 Grm. Substanz gaben 0,181 Grm. Wasser und 0,982 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	64,52
Wasserstoff	4,82.

Diese Theorie verlangt:

C_{32}	192	64,43
H_{14}	14	4,69
N_2	28	9,39
O_8	64	21,49
	298	100,00.

Chlorcumyl und Chloranisyl geben bei ihrer Einwirkung auf Nitroanisidin ähnliche Resultate.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Trinitroanisol.

Binitroanisidin. Wenn man Trinitroanisol in gelinder Wärme mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium digerirt, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Farbe an, die bald in Dunkelbraun übergeht und endlich nach Verlauf einiger Zeit zu einer Masse gesteht. Wenn die Einwirkung aufgehört hat, so erhitzt man das Gemenge bis zum Sieden und dampft die Flüssigkeit bis auf ein Drittheil des ursprünglichen Volumens ab, setzt dann überschüssige Salzsäure hinzu, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, lässt sieden und filtrirt darauf die Lösung. Die helle, bräunliche Lösung, die abläuft, wird mit überschüssigem Ammoniak behandelt; sie trübt sich und setzt dunkelrothe Flocken ab, die eine neue Base bilden.

Das Produkt wird zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser gewaschen, und dann entweder im luftleeren Raume oder im Wasserbade getrocknet. Diese Verbindung hat folgende Eigenschaften: sie ist ein Pulver, das je nach der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher dasselbe gefällt wurde, von lebhaft rother oder rothvioletter Farbe ist. Das so erhaltene Pulver zeigt keine Krystallisation.

In kaltem Wasser ist dieser Körper vollkommen unlöslich, in der Siedehitze lösen sich sehr kleine Mengen auf, wodurch die Flüssigkeit orangegelb gefärbt wird. Kalter Alkohol löst nur wenig auf, in der Siedehitze löst sich aber eine grosse Menge,

die sich beim Erkalten in Gestalt dunkelrother, zinnoberähnlicher Krystalle abscheidet. Aether löst in der Wärme geringe Mengen davon auf; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich die Substanz in dunkelvioletten Nadeln aus. Sie schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch strahligen, schwarzvioletten, zinnoberähnlichen Masse.

Diese Base bildet mit Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, lösliche und krystallisirbare Salze, wenn die Säure im Ueberschusse angewendet wurde. Wasser zersetzt diese Verbindungen und macht die Base frei.

Rauchende Salpetersäure greift diese Base in der Siedehitze lebhaft an und giebt eine braune harzähnliche Substanz, die sich in Kali mit dunkelbrauner Farbe löst.

Bei der Analyse gab mir dieser Körper folgende Resultate:

I. 0,460 Grm. Substanz gaben 0,138 Grm. Wasser und 0,663 Grm. Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. gaben 0,152 Grm. Wasser und 0,719 Grm. Kohlensäure.

III. 0,398 Grm. Substanz gaben 66 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 760 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,30	39,22	—
Wasserstoff	3,33	3,37	—
Stickstoff	—	—	19,43
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_7N_3O_{10}$$

erfordert:

C_{14}	84	39,43
H_7	7	3,28
N_3	42	19,71
O_{10}	80	37,58
	213	100,00.

Chrysanissäure.

Wenn man rauchende Salpetersäure auf Anissäure oder Nitroanissäure einwirken lässt, so bildet sich je nach der Dauer der Reaktion und dem Verhältniss der auf einander wirkenden

Substanzen Binitro- und Trinitroanisol; ausser diesen beiden Körpern bildet sich, und oft in ziemlicher Menge, eine Säure, die bei dem Erkalten der weingeistigen Lösung in Gestalt prächtig goldgelber Blättchen krystallisirt.

Diese Säure, welche ich mit dem Namen *Chrysanissäure* bezeichne, hat eine sehr merkwürdige Zusammensetzung, da sie mit dem Trinitroanisol isomer und folglich ein Homolog der Pikrinsäure (Trinitrophenol) ist.

Um diese Säure leicht und in grösseren Mengen zu erhalten, verfährt man folgendermassen: Man lässt gut getrocknete Nitroanissäure mit der 2½ bis 3fachen Menge rauchender Salpetersäure ½—¾ Stunde lang sieden. Nach Verlauf dieser Zeit entfernt man das Gefäss, in welchem das Sieden vorgenommen wurde vom Feuer, und giesst die darin enthaltene, etwas dickliche Flüssigkeit in die 15—20fache Menge Wasser; es scheidet sie sogleich ein gelbes Oel ab, das bald zu einer gelben Masse erstarrt. Dieses feste Produkt ist ein Gemenge von Chrysanissäure je nach der Dauer der Einwirkung mit Binitroanisol oder Trinitroanisol. Da sich erstere sehr leicht in Ammoniak löst, während die beiden anderen darin vollkommen unlöslich sind, so kann man sich dieser Substanz zur Trennung der Chrysanissäure bedienen. Zu diesem Zwecke bringt man das vorher gepulverte complexe Produkt auf ein Filter und giesst Ammoniak, das mit der 2—3fachen Menge Wasser verdünnt ist, darüber, bis nichts mehr aufgelöst wird.. Die Waschwässer werden vereinigt und bis auf ein Drittheil ihres ursprünglichen Volumens abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich eine grosse Menge brauner Nadeln von chrysanissaurem Ammoniak aus. Das Salz wird wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es scheiden sich dadurch gelbe Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen werden, um alles salpetersaure Ammoniak zu entfernen. Nach beendigtem Waschen bringt man das Filter mit der darin enthaltenen Substanz auf eine absorbirende Unterlage; presst zwischen Fliesspapier aus, und löst die Substanz darauf in Alkohol. Sie löst sich darin in der Wärme in grosser Menge auf und scheidet sich beim Erkalten in goldgelben Schuppen ab. Diese Schuppen werden zwischen Fliesspapier getrocknet.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint die Chrysanissäure in Gestalt kleiner rhombischer Tafeln, welche die Farbe un den Glanz des Goldes zeigen, sich in Wasser in der Kälte i geringer Menge, in grösserer in der Siedehitze lösen; beim Er kalten scheidet sich die Säure krystallinisch ab.

Alkohol löst sie kaum in der Kälte, wohl aber in gross Menge in der Wärme; eine gesättigte Lösung erstarrt nach de Erkalten fast gänzlich.

Aether löst sie in der Wärme ebenfalls auf und scheid sie beim Erhalten in Gestalt sehr glänzender gelber Nadel wieder ab.

Bei gelinder Wärme schmilzt sie und erstarrt beim Erkalte zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen bild sich ein gelber Dampf, der sich an den kalten Wandungen d Retorte in Gestalt glänzender Schüppchen condensirt. Mit co centrirter Salpetersäure gekocht, geht die Chrysanissäure Pikrinsäure über.

Bei der Destillation mit Chlorkalk erzeugt sich eine gros Menge Chloropikrin. Bringt man die Säure mit einer zu ihr Sättigung hinreichenden Quantität Kali zusammen, so bildet si ein sehr leicht lösliches Salz; sie verhält sich also umgekeh wie die Pikrinsäure unter ähnlichen Umständen. Mit überschü sigem Kali zersetzt sie sich und verwandelt sich in eine braun Substanz.

Bei der Analyse gab mir diese Verbinduug folgende R sultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,091 Grm. Wasser u 0,632 Grm. Kohlensäure.

II. 0,391 Grm. gaben 59 Kubikcentimeter Stickstoffg bei 18° und 756 Millimeter Barometerstand; das Gas war n Feuchtigkeit gesättigt.

III. 0,401 Grm. gaben 0,069 Grm. Wasser und 0,508 Gr Kohlensäure.

IV. 0,362 Grm. gaben 52,5 Kubikcentimeter Stickstoff b 12° uud 768 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuc tigkeit gesättigt.

V. 0,316 Grm. einer anderen Probe gaben 0,059 Gr Wasser und 0,401 Grm. Kohlensäure.

VI. 0,455 Grm. gaben 66 Kubikcentimeter Stickstoff bei 12° und 769 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	34,47	—	34,54	—	34,60	—
Wasserstoff	2,02	—	1,92	—	2,07	—
Stickstoff	—	17,36	—	17,63	—	17,45
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_5N_3O_{14}$$

erfordert:

C_{14}	84	34,57
H_5	5	2,06
N_3	42	17,28
O_{14}	112	46,09
	243	100,00.

Dieser Körper ist also mit dem Trinitroanisol isomer und kann als eine Metylen-Pikrinsäure betrachtet werden, denn:

$$\underbrace{C_{14}H_5N_3O_{14}}_{\text{Chrysanissäure}} = \underbrace{C_{12}H_3N_3O_{14}}_{\text{Pikrinsäure}} + \underbrace{C_2H_2}_{\text{Methylen.}}$$

Chrysanissaures Ammoniak. Man erhält dieses Salz, indem man Chrysanissäure in überschüssigem reinen Ammoniak, das mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, löst und die Lösung im Wasserbade abdampft. Ist die Flüssigkeit hinreichend concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten derselben kleine braune Nadeln ab, die nach dem Trocknen vielen Glanz zeigen. Die Krystalle können noch schöner erhalten werden, wenn man die Lösung des Salzes der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,146 Grm. Wasser und 0,600 Grm. Kohlensäure.

II. 0,350 Grm. Substanz gaben 63 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 767 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	32,72	—
Wasserstoff	3,14	—
Stickstoff	—	21,29
Sauerstoff	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_8N_4O_{14}$$

erfordert:

C_{14}	84	32,32
H_8	8	3,08
N_4	56	21,54
O_{14}	112	43,06
	260	100,00.

Eine Lösung von chrysanissaurem Ammoniak giebt mit Metalllösungen folgende Niederschläge:

Mit Kupferoxydsalzen einen gallertartigen grüngelben Niederschlag;

mit Eisenoxydsalzen einen hellgelben;

mit Zinksalzen einen gelben Niederschlag;

mit Quecksilberchlorid entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind; wenn concentrirt, entstehen rothgelbe Flocken;

mit salpetersaurem Bleioxyd entsteht ein reichlicher, flockiger, chromsaurem Bleioxyd sehr ähnlicher Niederschlag;

mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein flockiger, schön gelber Niederschlag;

mit salpetersaurem Kobaltoxydul entsteht ein gallertartiger, gelber, ein wenig ins Grüne spielender Niederschlag.

Chrysanissaures Silberoxyd. Dieses Salz erhält man durch doppelte Zersetzung, wenn man salpetersaures Silberoxyd in eine Lösung von chrysanissaurem Ammoniak giesst; es setzt sich in Gestalt schön gelber Flocken ab. Um es zu reinigen, bringt man die Flocken auf ein Filter, wäscht sie wiederholt mit destillirtem Wässer und trocknet sie darauf im leeren Raum.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,054 Grm. Wasser und 0,442 Grm. Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,055 Grm. Wasser und 0,442 Grm. Kohlensäure.

III. 0,440 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,136 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	24,11	23,83	—
Wasserstoff	1,19	1,22	—
Silber	—	—	30,90
Stickstoff	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_4AgN_3O_{14}$$

erfordert

C_{14}	84	24,00
H_4	4	1,14
Ag	108	30,85
N_3	42	12,00
O_{14}	112	32,01
	350	100,00.

Chrysanisäther. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man einen Strom von trocknem salzsaurem Gas durch eine weingeistige Lösung von Chrysanissäure leitet. Wenn diese Lösung gesättigt ist, lässt man sie einige Zeit lang sieden und giesst dann Wasser in diese Lösung. Durch den Zusatz des Wassers entsteht ein voluminöser Niederschlag, der auf einem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen wird, um diejenigen Antheile der Chrysanissäure auszuwaschen, die noch nicht in Aether umgewandelt worden sind. Man wäscht darauf mit reinem Wasser und löst in siedendem Alkohol; beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Verbindung in Gestalt durchscheinender goldgelber Schuppen aus.

Aether löst diese Verbindung ebenfalls in der Wärme auf; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Gestalt kleiner glänzender Schuppen ab.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,482 Grm. Substanz gaben 0,142 Grm. Wasser und 0,702 Grm. Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. gaben 0,153 Grm. Wasser und 0,726 Grm. Kohlensäure.

III. 0,398 Grm. gaben 52 Kubikcentimeter Stickstoff bei 6° und 761 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,70	39,59	—
Wasserstoff	3,27	3,39	—
Stickstoff	—	—	15,27
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{18}H_{6}N_{3}O_{14}$$

erfordert

C_{18}	108	39,85
H_{9}	9	3,32
N_{3}	42	15,49
O_{14}	112	41,34
	271	100,00.

Sulfanisolid.

Wenn man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in abgekühltes Anisol leitet, so werden dieselben absorbirt, und die Flüssigkeit wird nach und nach dick. Giesst man darauf Wasser über die Masse, so scheiden sich drei Produkte ab, nämlich unverändertes Anisol, das auf der Oberfläche schwimmt, Sulfanisolsäure, die aufgelöst bleibt, und endlich eine feste Substanz, die sich am Boden der Flüssigkeit in Gestalt feiner Nadeln ansammelt. Diese Substanz ist das *Sulfanisolid.* Um es zu reinigen, nimmt man das unveränderte Anisol vermittelst einer Pipette ab, bringt die saure Flüssigkeit auf ein Filter, und wäscht die auf letzterem befindlichen Nadeln wiederholt mit destillirtem Wasser. Die Nadeln werden getrocknet nnd in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie sich beim Abdampfen vollkommen rein abscheiden.

Auf diese Weise dargestellt erscheint das *Sulfanisol* in Gestalt silberglänzender Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungen in Form prismatischer Krystalle ab. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es; bei noch höherer Temperatur sublimirt es. Es löst sich vollständig in concentrirter Schwefelsäure und erzeugt mit derselben die Sulfanisolsäure.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,450 Grm. Substanz gaben 0,211 Grm. Wasser und 0,995 Grm. Kohlensäure.

II. 0,477 Grm. Substanz gaben 0,219 Grm. Wasser und 1,052 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,29	60,16
Wasserstoff	5,20	5,12
Schwefel	—	—
Sauerstoff	—	—

Die Formel

$$C_{14}H_7SO_4$$

fordert:

C_{14}	84	60,42
H_7	7	5,03
S	16	11,51
O_4	32	23,04
	139	100,00.

Zweifach gechlorter Salicyläther.

Ich suchte in meiner Arbeit über das salicylsaure Methylyd und über den Salicyläther zu zeigen, dass, wenn man erschüssiges Brom auf letzteren einwirken lässt, ein prächtig ystallisirtes Produkt erhalten wird, das sich von dem Salicylher nur dadurch unterscheidet, dass zwei Aequivalente Wasrstoff durch zwei Aequivalente Brom ersetzt worden sind. Ich ellte das entsprechende gechlorte Produkt dar, indem ich in Wasserbade erwärmten Salicyläther Chlor leitete bis nichts ehr absorbirt wurde; gegen das Ende der Reaction erstarrt is Produkt zu einer festen Masse. Man reinigt dieselbe durch ressen zwischen Fliesspapier und zweimaliges Umkrystallisiren is Alkohol. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheidet ich das Produkt in farblosen, glänzenden Tafeln aus.

Bei der Analyse erhielt ich:

I. 0,540 Grm. Substanz gaben 0,164 Grm. Wasser und ,904 Grm. Kohlensäure.

II. 0,493 Grm. gaben 0,158 Grm. Wasser und 0,828 rm. Kohlensäure.

III. 0,500 Grm. gaben 0,615 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,152 Grm. Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	45,65	45,79	—
Wasserstoff	3,36	3,52	—
Chlor	—	—	30,41
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{18}H_8Cl_2O_6$$

erfordert:

C_{18}	108	45,95
H_8	8	3,41
Cl_2	61	30,21
O_6	48	20,43
	235	100,00.

Binitrosalicyläther.

In meiner Arbeit über das salicylsaure Methyloxyd zeigte ich, dass man bei der Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Salicylsäure und absolutem Alkohol Salicyläther erhält, welcher ähnliche Eigenschaften wie das salicylsaure Methyloxyd zeigt. Eben so geben Chlor und Brom bei ihrer Einwirkung auf Salicyläther Produkte, welche mit den durch die Einwirkung derselben Reagentien auf salicylsaures Methyloxyd entstandenen isomorph sind. Rauchende Salpetersäure giebt ebenfalls ein in langen biegsamen Nadeln krystallisirendes Produkt, das mit dem indigsauren Methyloxyd isomorph ist; dies Produkt ist der Indigäther. Wendet man anstatt der Salpetersäure allein ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure an, so erhält man ein Produkt, das sich in siedendem Alkohol löst und sich aus der Lösung beim Erkalten in Gestalt gelblich-weisser schöner Schuppen ausscheidet, das man dem Ansehn nach, mit dem binitrosalicylsaurem Methyloxyd verwechseln könnte. Diese Verbindung ist der Binitrosalicyläther, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

I. 0,527 Grm. Substanz gaben 0,153 Grm. Wasser und 0,817 Grm. Kohlensäure.

II. 0,420 Grm. derselben Substanz gaben 0,120 Grm. Wasser und 0,652 Grm. Kohlensäure.

III. 0,415 Grm. derselben Substanz gaben 38 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	42,28	42,33	—
Wasserstoff	3,22	3,16	—
Stickstoff	—	—	10,70
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel

$$C_{18}H_{8}N_{2}O_{14}$$

erfordert:

C_{18}	108	42,19
H_{8}	8	3,12
N_{2}	28	10,94
O_{14}	112	43,75
	256	100,00.

Der Binitrosalicyläther verbindet sich mit den Alkalien zu islichen und krystallisirbaren Verbindungen. Mit einer Lösung on Aetzkali einige Minuten lang gekocht, zersetzt er sich und generirt Alkohol und binitrosalicylaures Kali.

Einwirkung wasserfreier Alkalien auf Salicyläther.

Phenetol. Es wurde schon angegeben, dass der Salicylher eben so wie der Salicylholzäther bestimmte und krystallirbare Verbindungen giebt. Wenn man die Verbindung, welche ieser Körper mit Baryt bildet, der Destillation unterwirft, so ildet sich kohlensaurer Baryt, der zurück bleibt, während eine rblose, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit destillirt, die ich it dem Namen *Phenetol* bezeichne.

Man reinigt diesen Körper durch Waschen mit erwärmtem kalischem Wasser und destillirt die Flüssigkeit, nachdem sie nige Stunden lang mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalum digerirt worden ist. So dargestellt, zeigt das Phenetol lgende Eigenschaften: ss ist eine farblose, sehr bewegliche üssigkeit, leichter als Wasser und von angenehm gewürzhaftem eruche, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und ther. Durch Kalilösung wird es weder in der Kälte noch der Wärme verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es f und bildet mit demselben eine gepaarte Säure, deren Batsalz löslich und krystallisirbar ist. Rauchende Salpetersäure eift es heftig an; wenn man eine kleine Quantität derselben wendet, so erhält man ein braunrothes Oel; durch Zusatz uer Portionen Säure und Siedenlassen während einiger Minuten hält man eine gelbe Substanz, die, mit Wasser gewaschen und ieder in Alkohol gelöst, sich beim Abdampfen der Flüssigkeit Gestalt gelber dem Binitroanisol ähnlicher Nadeln absetzt.

Chlor und Brom gaben bei ihrer Reaction auf diese Sub-

stanz krystallisirte Produkte die ich aus Mangel an Materi nicht näher untersuchen konnte.

Das Phenetol gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,457 Grm. Substanz gaben 0,341 Grm. Wasser un 1,315 Grm. Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,372 Grm. Wasser un 1,444 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	78,48	78,72
Wasserstoff	8,29	8,22
Sauerstoff	13,23	13,06
	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{16}H_{10}O_2$$

erfordert:

C_{16}	96	78,68
H_{10}	10	8,18
O_2	16	13,14
	122	100,00.

Das Phenetol ist also ein Homolog des Anisols, das sic von demselben nur durch C_2H_2 unterscheidet:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}O_2}_{\text{Phenetol}} = \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Anisol}} + \underbrace{C_2H_2}_{\text{Methylen.}}$$

Das Anisol ist daher Methylen-Anisol. Eben so wie i veranlasst war, das Anisol als phensaures Methyl zu betracht könnte man auch das Phenetol als phensaures Aethyl ansehe In der That findet man zwischen den Siedepunkten dieser be den Verbindungen dieselbe Differenz, wie zwischen den ve schiedenen sich entsprechenden Verbindungen des Methyls un Aethyls. So siedet das Anisol bei 152°, das Phenetol bei 172

Binitrophenetol.

Wenn man rauchende Salpetersäure über Phenetol giess so findet lebhafte Einwirkung statt und das Gemenge erhit sich stark. Wenn man, nachdem zu dem Phenetol ein gleich Volumen Salpetersäure gesetzt worden ist, die röthliche Flüssi keit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein braunes Oel a das sich am Boden des Gefässes ansammelt. Wenn man d Oel mit alkalischem Wasser, dann mit reinem Wasser gewasche

hat und es darauf zu destilliren versucht, so bemerkt man, dass dasselbe keinen constanten Siedepunkt hat; während die zuerst übergehenden Antheile sehr flüssig sind, erstarren die zuletzt übergehenden beim Erkalten.

Da ich das Phenetol nur in kleinen Quantitäten erhalten konnte, so musste ich darauf verzichten, die flüssige Verbindung die wahrscheinlich Mononitrophenetol war, in grösserer Menge darzustellen; ich richtete deshalb mein Augenmerk auf die krystallisirte Substanz, die weit leichter zu erhalten war.

Um dieses Produkt darzustellen, behandelt man das Phenetol mit einem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure, die man in kleinen Portionen zusetzt. Die saure Flüssigkeit, die anfänglich eine dunkelorangebraune Färbung hat, nimmt nach und nach eine gelbe an, die immer heller wird. Man unterbricht das Sieden und giesst die Flüssigkeit in Wasser, wodurch ein gelbes Oel abgeschieden wird, das bald Butterconsistenz annimmt und endlich ganz fest wird. Um es zu reinigen, wäscht man es wiederholt mit destillirtem Wasser, presst es zwischen Fliesspapier und löst es dann in siedendem Alkohol. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt gelber Nadeln ab, die mit dem Binitroanisol grosse Aehnlichkeit zeigen.

Vorsichtig destillirt, sublimirt diese Substanz ohne Rückstand zu hinterlassen. Bei schnellem Erhitzen zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und hinterlässt Kohle in reichlicher Menge.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,496 Grm. Substanz gaben 0,180 Grm. Wasser und 0,813 Grm. Kohlensäure.

II. 0,403 Grm. gabgn 44 Kubikcentimeter Stickstoff bei 10° und 757 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	44,71	—
Wasserstoff	4,03	—
Stickstoff	—	13,03
Sauerstoff	—	—

Die Formel

$$C_{16}H_8N_2O_{10}$$

erfordert:

C_{16}	96	45,28
H_8	8	3,77
N_2	28	13,21
O_{10}	80	37,74
	212	100,00.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Binitrophen

Nitrophenetidin. Wenn man durch eine wässrige l von Binitrophenetol, zu gleicher Zeit einen Strom von Sch wasserstoffgas und Ammoniakgas leitet, so bildet sich ba Absatz von Schwefel, während der Alkohol eine Base au enthält, welche mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorw stoffsäure krystallisirbare Salze giebt und selbst in br dem Nitroanisidin ähnlichen Nadeln krystallisirt.

Da mir nur zwei Grammen dieser Substanz zu (standen, so begnügte ich mich dieselbe zu analysiren und zuweisen, dass sie mit einigen Mineralsäuren krystallis Salze liefert. Ich überzeugte mich ferner, dass, wenn mai sen Körper mit Benzoylchlorür zusammenbringt, eine le Einwirkung stattfindet und sich ein in Alkohol kaum lös Körper bildet, der sich aus dieser Flüssigkeit beim Erkalt Gestalt kleiner Nadeln abscheidet, welche den Körper, de Nitroanisidin unter ähnlichen Umständen erzeugt, ausserо lich ähnlich sind.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,500 Grm. Substanz gaben 0,244 Grm. Wasser und Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,60
Wasserstoff	5,41

Nimmt man die Formel

$$C_{16}H_{10}N_2O_6$$

an, so würde man haben

C_{16}	96	52,7
H_{10}	10	5,5
N_2	28	15,4
O_6	48	26,4
	182	100,00.

Diese Verbindung deren Formel auf folgende Weise a drückt werden kann

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{10} \\ NO_4 \end{matrix}\right\} NO_2$$

st von der Verbindung $C_{16}H_{11}NO_2$ durch Substitution eines equivalentes Untersalpetersäure für ein Aequivalent Wasserstoff bgeleitet. Bezeichnet man die ursprüngliche Base mit dem amen *Phenetidin*, so erhält die im Vorstehenden beschriebene erbindung, als Homolog des Nitroanisidins, den Namen *Nitro-enetidin.*

Chlor, Brom und Salpetersäure geben mit Salicyläther Pro-ukte, welche in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung ie grösste Uebereinstimmung mit den durch die Einwirkung erselben Reagentien auf das salicylsaure Methyloxyd zeigen.

Ich hebe diesen Parallelismus in folgender Tabelle hervor:

Erste Gruppe.	*Zweite Gruppe.*
alicylholzäther $C_{16}H_8O_6$.	Salicyläther $C_{16}H_8O_6 + C_2H_2$.
infach-gechlorter Salicylholzäther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$.	Einfach-gechlorter Salicyläther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}O_6 + C_2H_2$.
weifach-gechlorter Salicylholzäther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_6$.	Zweifach-gechlorter Salicyläther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_6 + C_2H_2$.
infach-gebromter Salicylholzäther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\Br\end{matrix}\right\}O_6$.	Einfach-gebromter Salicyläther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\Br\end{matrix}\right\}O_6 + C_2H_2$.
weifach-gebromter Salicylholzäther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_6\\Br_2\end{matrix}\right\}O_6$.	Zweifach-gebromter Salicyläther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_6\\Br_2\end{matrix}\right\}O_6 + C_2H_2$.
ononitrosalicylholzäther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$.	Mononitrosalicyläther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6 + C_2H_2$.
initrosalicylholzäther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_6\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_6$.	Binitrosalicyläther $C_{16}\left.\begin{matrix}H_6\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_6 + C_2H_2$.
nisol $C_{16}H_8O_6 - 2CO_2 = C_{14}H_8O_2$.	Phenetol $C_{16}H_8O_6 + C_2H_2 - 2CO_2 = C_{14}H_8O_2 + C_2H_2$.

Nitroanisol $C_{14}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$.

Binitroanisol $C_{14}\left.\begin{matrix}H_6\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_2$.

Trinitroanisol $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$.

Anisidin $C_{14}H_9NO_2$.

Nitroanisidin $C_{14}\left.\begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_2$.

Binitroanisidin $C_{14}\left.\begin{matrix}H_7\\2NO_4\end{matrix}\right\}NO_2$.

Nitrophenetol
$C_{14}\left.\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_2$.

Binitrophenetol
$C_{14}\left.\begin{matrix}H_6\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_2$.

Trinitrophenetol
$C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_2$.

Phenetidin
$C_{14}H_9NO_2 + C_2H_2$.

Nitrophenetidin
$C_{14}\left.\begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_2 + C_2H_2$.

Binitrophenetidin
$C_{14}\left.\begin{matrix}H_7\\2NO_4\end{matrix}\right\}NO_2$.

Wenn man die in der vorstehenden Abhandlung und in den früher veröffentlichten Arbeiten über die Anis- und Salicylreihe erhaltenen Resultate zusammenfasst, so findet man, dass die Anissäure als Homolog der Salicylsäure sich wie die letztere bei Gegenwart überschüssigen Alkalis in ein kohlensaures Salz und in eine ternäre Verbindung, das Anisol zersetzt, welches mit dem Phenol homolog ist.

Der mit der Anissäure isomere Salicylholzäther, unterscheidet sich von der Salicylsäure nur durch C_2H_2 und verwandelt sich unter gleichen Umständen in eine ternäre mit dem Anisol vollkommen identische Verbindung.

Wenn man zu dem Molekül

$$C_{14}H_6O_6$$

ein Molekül des Körpers

$$C_2H_2$$

zufügt, so erhält man die Verbindung

$$C_{16}H_8O_6$$

welche, indem sie wie die Salicylsäure bei Gegenwart überschüssiger Alkalien zerfällt, die Verbindung

$$C_{14}H_8O_2 = C_{12}H_6O_2 + C_2H_2$$

giebt. Setzt man zu demselben Molekül

$$C_{14}H_6O_6$$

zwei Moleküle des Körpers

$$C_2H_2$$

so erhält man

$$C_{18}H_{10}O_6 \text{ (den Salicyläther),}$$

welcher bei seinem Zerfallen

$$C_{16}H_{10}O_2 = C_{12}H_5O_2 + 2C_2H_2$$

erzeugt.

Stellt man den Aether der Salicylsäure dar, so erhält man zwei Produkte, die bei Gegenwart von Basen die beiden Verbindungen geben:

$$C_{12}H_6O_2(C_2H_2) \text{ und } C_{12}H_6O_2\ 2(C_2H_2).$$

Diese beiden Verbindungen enthalten denselben Kern und können mit den beiden Alkoholen

$$2HO(C_2H_2) \text{ und } 2HO\ 2(C_2H_2)$$

verglichen werden, in welchen die beiden Moleküle Wasser durch das Molekül $C_{12}H_6O_2$ ersetzt worden sind.

Durch diese Versuche habe ich den Chemikern ein Mittel an die Hand gegeben, Kohlenstoff und Wasserstoff (in dem Verhältniss wie im Methylen) in einem organischen Moleküle zu fixiren und dadurch eine Reihe homologer Glieder zu erzeugen.

Wurtz ist bei seinen schönen Untersuchungen über das Methylamin, Aethylamin und Valeramin (dies. Journ. XLVIII, S. 238) zu ähnlichen und noch deutlicheren Resultaten gelangt.

Hoffman endlich fand bei seiner classischen Untersuchung über das Anilin, in der Einwirkung von Brommethyl und Bromäthyl (dies. Journ. XLVIII, S. 243) ein Mittel, bezüglich des Anilins, eine der Reihe von Wurtz völlig analoge aufzustellen.

Ich habe bis jetzt vergeblich versucht, den Salicyläther der Amylreihe zu erzeugen. Wenn es einst gelingt, diesen Körper darzustellen, so muss derselbe bei seiner Zersetzung mit überschüssigem Baryt die Verbindung

$$C_{12}H_6O_2,\ 5(C_2H_2)$$

geben.

Diese verschiedenen mit dem Phenol homologen Verbindungen könnte man deshalb mit den Namen Methylphenol, Zweifach-Methylphenol und Fünffach-Methylphenol bezeichnen. Mit rauchender Salpetersäure behandelt, entstehen Derivate, welche mit Schwefelammonium behandelt, folgende Reihe geben:

$C_{12}H_7NO_2$	Phenilidin (unbekannte Base),
$C_{12}H_7NO_2 + (C_2H_2)$	Anisidin (Methylphenilidin),
$C_{12}H_7NO_2 + 2(C_2H_2)$	Phenetidin (Zweifach-Methylphenilidin),
" " " "	" "
" " " "	" "
$C_{12}H_7NO_2 + 5(C_2H_2)$	Fünffach-Methylphenilidin.

Diese Reihe ist vollkommen denen von Würtz und Hoffmann, in welchen die Verbindung $C_{12}H_7NO_2$ durch Ammoniak und Anilin ersetzt ist, vergleichbar.

Es fragt sich nun, ob durch diese einfache Weise die Zusammensetzung dieser Körper auszudrücken, auch wirklich deren Constitution ausgedrückt wird, und ob diese Verbindungen in der That durch Paarung von 1, 2, 3, 4 etc. Molekülen der Verbindung (C_2H_2) mit den verschiedenen Gruppen $2(HO)$, $C_{14}H_6O_2$, $C_{14}H_6O_6$, NH_3 u. s. w. entstanden sind.

Bei meinen Untersuchungen über den Salicyläther und Salicylholzäther wurde ich veranlasst, diese Verbindungen als aus der Salicylsäure durch Substitution eines Moleküles Wasserstoff durch ein Molekül Aethyl und Methyl entstehend, zu betrachten. Wendet man diese Anschauungsweise auf die vorstehenden Basen an, so wäre es wohl rationeller, diese Körper als Derivate von Ammoniak zu betrachten, in welchem ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül Methyl, Aethyl, Amyl, Phenil u. s w. ersetzt worden ist. Sie könnten daher auf folgende Weise formulirt werden:

$$NH_2\ \begin{array}{l} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ \dots \\ C_{10}H_{11} \\ \dots \\ C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ C_{18}H_{11} \end{array}$$

Methyl, Aethyl, Pheuil etc. sind vom Wasserstoff verschie-n; sie müssen deshalb den Verbindungen, in welcher sie den asserstoff ersetzen, neue Eigenschaften ertheilen. So z. B, e Aether bezüglich der Säuren, aus welchen sie entstanden nd; eben so die vorstehenden Basen hinsichtlich des Ammo-iaks, in welchem der Wasserstoff durch Methyl, Aethyl u. s. w. rsetzt worden ist.

XXXI.

Ueber den Amyläther.

Auszug eines Briefes von *Malaguti* an *Dumas*.

(*Annal. de Chim. et de Phys. XXVII, 417.*)

Seitdem die Chemiker Reihen aufstellten, welche den gröss-n Theil der bekannten Körper einschliessen, haben die isolirt astehenden Beobachtungen eine weit grössere Wichtigkeit, als an denselben vorher zuschrieb. Von dieser Ansicht ausgehend, aube ich Ihnen mittheilen zu müssen, was vor sich geht, wenn an die Einwirkung des Chlors auf den Amyläther erschöpft.

Ich erinnere, dass die Zahl der bekannten einfachen Aether ne sehr kleine ist. Wir haben den von Ihnen entdeckten Me-yläther, den seit langer Zeit bekannten gewöhnlichen Aether, id den von Balard beschriebenen Amyläther. Nichts desto-:higer ist anzunehmen, dass mindestens noch eben so viel zu itdecken sind, als es Säuren der Formel

$$O_4 + nCmHm$$

ebt und schon im Voraus kennen wir die Fundamentaleigen-haften dieser Körper, weil wir die ihrer Homologe kennen. 'enn man gleich dieses Gesetz der Homologie annimmt, so :trachte ich es doch stets als einen glücklichen Umstand, wenn :ue Thatsachen die Theorie bestätigen.

Es ist bekannt, dass die beiden Aether der Methyl- und thylreihe *ihren ganzen* Wasserstoff gegen eine aequivalente

Menge von Chlor austauschen können; der erstere giebt einen flüchtigen Körper, der zweite eine Substanz, die bei einer Temperatur von 300° in Kohlenstoffsesquichlorür und Chloraldehyd zerfällt.

Es ist niemals versucht worden Perchlorholzäther durch eine glühende Porcellanröhre zu leiten, nach den Versuchen von Cloez über das perchloressigsaure Methyloxyd ist es aber sehr wahrscheinlich, dass man Chloraldehyd und Chlor erhalten wird. Abgesehen davon steht es doch fest, dass das zweite Glied der Reihe der vollständig gechlorten einfachen Aether Chloraldehyd in Folge einer Zersetzung erzeugt. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob alle einfachen Aetherarten, sobald ihr Wasserstoff durch Chlor ersetzt worden ist, ein mit dem vorher erwähnten homologes Chloraldehyd erzeugen können, das in Folge dessen durch die Einwirkung der Oxyde in eine entsprechende gechlorte Säure umgewandelt werden müsste. Die Untersuchung des Amyläthers konnte diese Frage lösen, da dieser Aether als das fünfte Glied der Reihe, Resultate geben musste, aus denen sich Folgerungen auf die folgenden Glieder, und mit noch grösserem Rechte auf die Zwischenglieder ziehen lassen würden.

Ich unterwarf den Amyläther Balards der vereinigten Einwirkung des Chlors, des direkten Lichtes und der Wärme. Als diese dreifache Einwirkung völlig erschöpft schien, prüfte ich das Produkt, das sehr complex zu sein schien. Ich begann es mit Wasser zusammenzubringen, das sehr bald eine saure Reaktion annahm; beim Abdampfen im leeren Raume blieb als Rückstand eine grosse Menge krystallisirter Chloressigsäure. Der gewaschene Aether wurde darauf mit einer weingeistigen Kalilösung behandelt, bei Anwendung von Wärme fand lebhafte Reaktion und reichliche Bildung von Chlorkalium statt. Als ich die weingeistige Lösung mit Wasser verdünnte, bildete sich nach und nach ein sehr dunkler ölartiger Absatz, der in der Ruhe, eine beträchtliche Menge von Kohlensesquichlorür abschied. Dieses Oel ist sehr gefärbt, veränderlich in der Wärme und ohne saure Reaktion, enthält Wasserstoff, viel Chlor, und scheint ein Gemenge von verschiedenen Substanzen zu sein. Die mit ...er verdünnte alkoholische Lösung enthält jedenfalls eine ...mehrere Säuren, die durch die oxydirende Einwirkung des

lis entstanden zu sein scheinen. Um mich von deren Anwenheit zu überzeugen, dampfte ich die Flüssigkeit zur Trockne und löste den Rückstand in einer kleinen Menge Wasser; ırch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure schied sich eine 'aune ölartige Substanz ab, die stark nach Baldriansäure roch, er nicht ausschliesslich aus dieser Säure bestand, weil sie hwerer als Wasser war und eine grosse Menge Chlor enthielt. h nahm an, dass diese Substanz ein Gemenge von mehreren iuren sei und destillirte dieselbe mit Wasser; das Produkt der estillation hatte den Geruch nach Baldriansäure und röthete ıkmus; ich sättigte dasselbe mit kohlensaurem Natron und ɔcknete. Der Rückstand wurde mit einer kleinen Menge asser in eine enge Röhre gebracht und mit etwas Schwefelure behandelt; es entwickelt sich sogleich ein deutlicher Gech nach Baldriansäure, und beim Stehenlassen schieden sich ltröpfchen auf der Oberfläche ab. Obgleich ich aus Mangel Substanz diesen Körper nicht analysiren konnte, so liessen ch Geruch, specifisches Gewicht und das Aussehn des Nansalzes keinen Zweifel über seine wahre Natur übrig. Diese bstanz war also Baldriansäure.

Ich komme nun zu dem sauren Oel, das schwerer als asser war. Dieses Oel schien mir Chlorvalerisinsäure zu sein. e war nach allen von Ihnen beschriebenen Kennzeichen nicht verkennen; aus der Analyse aber ging hervor, dass sie noch was Baldriansäure enthielt, denn sie gab etwas mehr Kohlenoff und etwas weniger Chlor, als die Berechnung verlangt.

Ich erwähne nun die schwarze Substanz, die sich während r Einwirkung der weingeistigen Kalilösung bildete und alle e verschiedenen Produkte begleitete, wodurch das Studium rselben sehr erschwert wurde. Wenn, Ihren Versuchen zulge, Chlorvalerosinsäure durch überschüssige Alkalien angeiffen wird, so zersetzt sich dieselbe und giebt eine noch nicht alysirte braune Substanz. Wäre vielleicht diese Substanz dielbe, die meinen Untersuchungen so hinderlich war, und in m rohen gechlorten Amyläther die Gegenwart eines Körpers rmuthen liess, der in Chlorvalerosinsäure umgewandelt werden nnte?

Dieser ziemlich unvollkommene Versuch der Analyse scheint

anzuzeigen, dass der Amyläther nach und nach seinen Wasserstoff verlieren und Chlor aufnehmen kann. Er gleicht in dieser Beziehung den anderen Aethern. Die Baldriansäure wird also aus dem zweifach-gechlorten Amyläther auf folgende Weise gebildet:

$$C_{10}H_9Cl_2O + 3KO = C_{10}H_9KO_4 + 2KCl,$$

die Chlorvalerisinsäure aus dem fünffach-gechlorten Amyläther:

$$C_{10}H_6Cl_5O + 3KO = C_{10}H_6Cl_3KO_4 + 2KCl$$

und Chlorvalerosinsäure aus dem sechsfach-gechlorten Amyläther:

$$C_{10}H_5Cl_6O + 3KO = C_{10}H_5Cl_4KO_4 + 2KCl.$$

Das Produkt, das der Einwirkung der Alkalien widersteht und eine beträchtliche Menge Chlor enthält, ohne jedoch allen Wasserstoff verloren zu haben, ist meiner Ansicht nach ein Gemenge vor allen anderen Chlorstufen. Ich glaube aber, dass die höchst gechlorte Verbindung darin nicht enthalten ist, sondern dass sich darin hauptsächlich Chloraldehyd und Kohlenstoffsesquichlorür finden; die grosse Menge des letzten Körpers im Vergleich zum ersten, und die Totalmenge beider in Hinsicht auf die ganze Masse des rohen Aethers, gestatten nicht, diese Körper als zufällige Produkte zu betrachten. Die oben erwähnte Chloressigsäure kann aber nur Chloraldehyd repräsentiren, da nur dieser letztere Körper mit Wasser zusammengebracht, diese Säure bilden kann.

Ich meinerseits betrachte das Chloraldehyd und das Kohlenstoffsesquichlorür als Zersetzungsprodukte des Perchloramyläther bei Gegenwart von überschüssigem Chlor.

Wenn man die Stabilität der beiden bekannten höchst gechlorten Aether vergleicht, so findet man, dass der Methyläther weit stabiler als der Aethyläther ist, da nach Regnault der erste destillirt und verflüchtigt werden kann, während der letztere bei einer Temperatur von 300° und oft durch direktes Licht allein zersetzt werden kann. Dieses Faktum scheint anzudeuten, dass, je stärker das Molekül in der Reihe der einfachen Aether wird, desto geringere Stabilität die entstehenden gechlorten Produkte besitzen. Daraus folgt, dass, wenn man vom zweiten [illegible]geht, dessen Stabilität schon zweifelhaft ist, man bei [illegible] keine Stabilität mehr zu erwarten hat. Das, was [illegible] höchst gechlorten einfachen Aethern weiss,

erklärt gewissermassen die freiwillige Zersetzung des Perchloramyläthers.

Aus dem allen scheint zu folgen, dass das Chloraldehyd in der Reihe den einfachen gechlorten Aether keine Homologe hat. Das Chloraldehyd ist eins von den Endprodukten, in welches sich eine grosse Anzahl von zusammengesetzten Verbindungen umwandeln, ehe sie in ihre Elemente zerfallen, oder mit andern Worten, das Chloraldehyd ist für gewisse durch Chlor veränderte Körper das, was die Oxalsäure für gewisse durch Sauerstoff veränderte Körper ist. Was seine Bildung in den besonderen Fällen anbelangt, so sind die Erscheinungen, die seine Bildungsweise begleiten, nach den Umständen verschieden. Diese Variationen sind aber gewissen Regeln untergeordnet, so giebt z. B.:

Perchlormethyläther	$2C_2Cl_3O = C_4Cl_4O_2 + 2Cl$;
Aethyläther	$2C_4Cl_5O = C_4Cl_4O_2 + C_4Cl_6$;
Propionäther (Metacetyläther)(?)	$2C_6Cl_7O + 2Cl = C_4Cl_4O_2 + 2C_4Cl_6$;
Butyriläther (?)	$2C_8Cl_9O + 4Cl = C_4Cl_4O_2 + 3C_4Cl_6$;
Amyläther	$2C_{10}Cl_{11}O + 6Cl = C_4Cl_4O_2 + 4C_4Cl_6$.

Ich glaube, dass man, bis der Versuch entschieden haben wird, der Charakteristik der einfachen Aether Folgendes beigefügt werden kann: Wenn die Aether allen ihren Wasserstoff gegen eine aequivalente Menge Chlor ausgetauscht haben, so zeigen sie ein mehr oder weniger hervortretendes Bestreben, in Chloraldehyd und einen complementären Körper zu zerfallen, der stets in Form von Kohlensesquichlorür erscheint.

XXXII.
Analyse der Samen des weissen Mohns.

Von
Prof. Sacc.

(Ann. de chim. et de phys. XXII, 473.)

Die Analyse der Samen des weissen Mohns wurde in drei Theile getheilt, deren Resultate sich gegenseitig controliren. Der erste Theil umfasst die näheren Bestandtheile der Samen der zweite die entfernteren Bestandtheile und der dritte die Bestimmung der Asche und die Analyse derselben.

Analyse der näheren Bestandtheile.

Die angewendeten Samenkörner waren sehr rein und weiss; sie waren im Jahre 1838 in einem Kalkmergelboden gewachsen. Die Ernte war eine sehr schöne und die Pflanzen waren kräftig.

Da diese Samenkörner wegen ihrer grossen Elasticität, die sich dem Pulvern in einem Mörser widersetzte, nicht direkt analysirt werden konnten, wurde das Oel durch Pressen daraus gewonnen. 24 Kilogrm. Samenkörner gaben 10,50 Kilogrm. reines Oel: 15.2049 Kilogrm. rohen Oelkuchen, entsprechend 12,773 Kilogrm. trocknen, und 0,727 Kilogrm. in den Körnern enthaltenes Wasser, das durch den Verlust ermittelt wurde. Das Auspressen geschah zuerst in der Kälte, und dann mit einem Zusatz von bis auf 30° C. erwärmtem Wasser. Dieser zuletzt gewonnene Antheil wurde, als möglicherweise verändert nach dem Wägen bei Seite gesetzt.

Um die Menge des in dem Oelkuchen enthaltenen Wassers zu erfahren, wurden drei Portionen des Kuchens genommen und uber dieselben trocknes Kohlensäuregas bei 100° geleitet bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Diese Vorsichtsmassregel wurde bei allen Wasserbestimmungen, von denen in der Folge die Rede sein wird, angewendet; sie war nothwendig wegen der grossen Menge Sauerstoff, welche das Mohnöl in kurzer Zeit absorbirt.

I. 7,9906 Grm. roher Oelkuchen wogen nach dem Trocknen [illegible] Grm.

[illegible] Grm. derselben Substanz gaben 6,3128 Grm [illegible]

III. 8,8272 Grm. gaben 7,4368 Grm. trockne Substanz.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Feste Substanz	83,9985	83,9970	84,0221	84,0059
Wasser	16,0015	16,0030	15,9779	15,9941
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.

Während der ersten Stunden des Austrocknens zeigte der us dem Rohr entweichende Kohlensäurestrom einen faden und nangenehmen Geruch, der an den des Mohnöls erinnert; er cheint von der Gegenwart eines flüchtigen, fetten Körpers herrühren, der sich in dem Oel in kleiner Menge findet.

Der Oelkuchen enthielt noch Oel; er wurde in dem Verängungsapparate von Pelouze mit Aether behandelt, bis die laufende Flüssigkeit nach dem Abdampfen keinen merklichen ickstand mehr hinterliess.

126 Grm. Oelkuchen, 105,8474 Grm. getrockneten entsprechend, hinterliessen einen in Aether unlöslichen Rückstand, der 15 Grm. wog. Es wurden von demselben zwei Portionen geocknet.

I. 3,6915 Grm. gaben 2,8163 Grm. trocknen Rückstand;

II. 4,3240 Grm. gaben 3,2940 Grm. trocknen Rückstand.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Nicht flüchtige Substanzen	76,2914	76,1794	76,2354
Flüchtige Substanzen	23,7086	23,8206	23,7646
	100,0000	100,0000	100,0000.

Der Gesammtrückstand hätte demnach 80,6931 Grm. wiegen üssen; er war gelblich weiss, geruch- und geschmacklos.

Die ätherische Lösung war vollkommen hell und grünlichelb; sie wog 559,5 Grm. Zwei Portionen derselben wurden ber Chlorcalcium im leeren Raume getrocknet; der Rückstand ar von Oelconsistenz, und durch einige kleine Nadeln einer earoptenähnlichen Substanz getrübt. Dieser Rückstand besass n hohen Grade den zu gleicher Zeit faden und scharfen Gechmack des Oeles, dessen riechendes Princip in der Hülle und icht in dem Mark der Körner seinen Sitz hat; es scheint demach ein ätherisches Oel zu sein.

I. 4,4233 Grm. ätherische Lösung hinterliessen 0,1449 ückstand;

II. 5,4215 Grm. ätherische Lösung hinterliessen 0,1774 ückstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Nicht flüchtige Substanzen	3,2758	3,2721	3,2739
Flüchtige Substanzen	96,7242	96,7279	96,7261
	10,0000	100,0000	100,0000.

Die Gesammtmenge der ätherischen Lösung enthält demnach 18,3174 Grm. Oel und andere in Aether lösliche Substanzen, wie Stearopten, ätherisches Oel und färbende Substanz.

Zieht man von dem Gewicht des trocknen Oelkuchens das des mit Aether behandelten und darauf getrockneten ab, so findet man eine Differenz von 25,1543 Grm., welche Zahl dem Gewichte der durch Aether entzogenen Substanzen gleich ist. Da die directe Bestimmung aber nur 18,3174 Grm. gab, so existirt zwischen den beiden Bestimmungen ein Unterschied von 6,8368, der nur von der Verflüchtigung eines ätherischen Oeles während des Austrocknens herrühren kann. Die Resultate dieser Analyse müssen daher auf folgende Weise geschrieben werden.

Fettes Oel	18,3174
Flüchtige Substanzen	6,8369
	25,1543.

Der getrocknete Oelkuchen enthält demnach in 100 Theilen:

In Aether unlösliche Substanz	76,2353
Fettes Oel	17,3055
Flüchtige Substanzen	6,4592
	100,0000.

Ich prüfte in der von der Behandlung des Oelkuchens herrührenden ätherischen Lösung auf die im Opium vorkommenden Pflanzenbasen, aber vergeblich. Die Samenkörner des Mohns sind demnach nicht schädlicher als das aus denselben gewonnene Oel; in Deutschland und in der Schweiz wendet man bekanntlich auch die Mohnsamen in der Kuchenbäckerei an. Die Analyse des Oelkuchens zeigt, dass dieses Nahrungsmittel in jeder Beziehung empfohlen zu werden verdient.

Nachdem die in Aether löslichen Bestandtheile der Körner bestimmt worden sind, wurden die den Rückstand bildenden untersucht; derselbe besteht aus einer Pektinverbindung, welche die Eigenschaften des Bassorins zeigt, aus Holzfaser, Casein und einer beträchtlichen Menge von Albumin. Um die Menge Pektinverbindung zu bestimmen, wurde der rohe Kuchen in

Gläser mit engem Hals gebracht, mit der zehnfachen Menge Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure übergossen; die Gläser wurden bei gelinder Wärme im Sandbade acht und vierzig Stunden lang erwärmt, nach Verlauf derselben bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt, letzteres auf ein gewogenes Filter gebracht und sorgfältig gewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet, gewogen, und 24 Stunden lang bei 35° mit einer verdünnten Natronlösung behandelt, welche die Proteïnsubstanzen und das Oel auflöste; der Rückstand zeigte nach dem Waschen alle Eigenschaften der Holzfaser.

I. 2,7611 Grm. trockner Kuchen hinterliessen nach dem Behandeln mit Schwefelsäure einen Rückstand von 1,5907.

II. 2,0190 Grm. Substanz gaben 1,1633 Grm. Rückstand.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Pektinverbindungen	42,3889	42,3823	42,3856

Wenn man den Oelkuchen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so findet eine reichliche Entwickelung von riechenden Substanzen statt; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Bestimmung der Pektinverbindungen durch Differenz um das ganze Gewicht der flüchtigen Substanzen zu hoch ist. Die Gesammtmenge der fetten und riechenden Körper wurde vom Gewichte des Rückstandes, vor der Behandlung des Kuchens mit Schwefelsäure, nach dem Waschen mit Natron abgezogen; es kann also wohl sein, dass das Gewicht der Proteïnsubstanzen etwas zu niedrig ausgefallen ist.

I. 1,0770 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Kuchens, hinterliessen nach der Digestion mit Natron, einen Rückstand von 0,1978 Grm.

II. 0,6552 Grm. derselben Substanz hinterliessen 0,1255 Grm.

Die Differenz 0,8792 Grm. des ersten Versuchs entspricht 0,4349 Grm. der Proteïnsubstanzen und 0,4443 Grm. der fetten Körper.

Die Differenz 0,5297 des zweiten Versuches entspricht 0,2594 Grm. der Proteïnsubstanzen und 0,2703 Grm. der fetten Körper. Der mit Schwefelsäure behandelte Kuchen enthält demnach in 100 Theilen an fetten Körpern:

I.	II.	Im Mittel.
41,2535	41,2545	41,2540

und an Proteïnverbindungen

I.	II.	Im Mittel.
40,3807	39,5910	39,9858

Der Rückstand von beiden Operationen war reine, volll men weisse Holzfaser, von eigenthümlichem Atlasglanz.

I. 1,0770 Grm. gaben 0,1978 Grm. Holzfaser.

II. 0,6552 Grm. gaben 0,1255 Grm. Holzfaser.

100 Theile des mit Schwefelsäure und Natron behand Kuchens enthalten:

	I.	II.	Im Mittel.
Holzfaser	18,3658	19,1545	18,7602

Durch die Analyse der näheren Bestandtheile stellte die Zusammensetzung der Körner des weissen Mohns auf gende Weise heraus. Das hygroskopische Wasser, das bei Analyse 3,0292 p. C. betrug war abgezogen worden:

Fettes Oel, direkt bestimmt	45,1166
Fettes Oel, durch Aether ausgezogen	9,4979
Flüchtige Substanzen	3,5450
Pektinverbindungen	23,2636
Proteïnverbindungen	12,6448
Holzfaser	5,9321
	100,0000.

Analyse der entfernteren Bestandtheile.

Um das hygroskopische Wasser der rohen Körner zu stimmen, wurden dieselben bei 100° in einem Strom trock Kohlensäuregas getrocknet und das Wasser durch Differenz stimmt.

I. 7,9416 Grm. rohe Körner gaben 7,3963 Grm. tro Körner.

II. 5,3980 Grm. rohe Körner gaben 5,0273 Grm. tro Körner.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Wasser	6,8563	6,8673	6,8618

Bei der Analyse im Grossen waren nur 3,0292 p. C. W ser gefunden werden, d. h. ungefähr die Hälfte weniger, als direkte Bestimmung gegeben hatte. Da die Wägungen mit g ser Sorgfalt vorgenommen worden waren, so war es unmö ihnen diese Differenz zuzuschreiben; sie mochte vielmehr i

und darin haben, dass die Mohnkörner ihr hygroskopisches asser aufnehmen und wieder abgegeben. Es ist dies in so hem Grade der Fall, dass 4,1709 Grm. trockne Körner, die einem feuchten Tag, im Laboratorium unter einer Glocke fbewahrt worden waren, nach sechs Stunden 4,3246 Grm. wo-n. Sie hatten in dieser kurzen Zeit 0,1537 Grm. oder 3,685 C. Wasser aufgenommen.

Die folgenden Analysen wurden mit bei 100° in einem trom von trocknem Kohlensäuregas getrockneten Produkten rmittelst chromsaurem Bleioxyd vorgenommen.

I. 0,2414 Grm. der Körner gaben 0,5505 Grm. Kohlen-äure und 0,1989 Grm. Wasser.

II. 0,2779 Grm. der Körner gaben 0,6349 Grm. Kohlen-äure und 0,2318 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Kohlenstoff	62,1790	62,2886	62,2338
Wasserstoff	9,1549	9,2479	9,2014
Sauerstoff	28,6661	28,4635	28,5648
	100,0000	100,0000	100,0000.

Die Bestimmung des Stickstoffs in den Körnern wurde nach er Methode von Will und Varrentrapp vorgenommen.

I. 0,4047 Grm. gaben 0,1020 Grm. Platin.

II. 0,3998 Grm. gaben 0,1020 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Stickstoff	3,5829	3,6010	3,5924

Verbrennung des rohen Kuchens.

I. 0,6145 Grm. Kuchens gaben 1,0728 Grm. Kohlensäure id 0,3672 Grm. Wasser.

II. 0,4509 Grm. Substanz gaben 0,7905 Grm. Kohlensäure id 0,3120 Grm. Wasser.

III. 0,3931 Grm. Substanz gaben 0,6894 Grm. Kohlen-äure und 0,2378 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Kohlenstoff	47,5997	47,8155	47,8250	47,7468
Wasserstoff	6,6395	6,9195	6,7158	6,7582
Sauerstoff	45,7608	45,2650	45,4592	45,4950
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.

I. 0,7751 Grm. Kuchen gaben 0,3224 Grm. Platin.
II. 0,6826 Grm. Substanz gaben 0,2902 Grm. Platin.
In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Stickstoff	5,9089	6,0357	5,9723

Verbrennung des durch Aether gereinigten Kuchens.

I. 0,2399 Grm. Kuchen gaben 0,3718 Grm. Kohlensäure und 0,1301 Grm. Wasser.

II. 0,2072 Grm. Substanz gaben 0,3212 Grm. Kohlensäure und 0,1137 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Kohlenstoff	42,2676	42,2780	42,2728
Wasserstoff	6,0025	6,0811	6,0418
Sauerstoff	51,7299	51,6409	51,6854
	100,0000	100,0000	100,0000

I. 0,3682 Grm. gaben 0,2015 Grm. Platin.
II. 0,2925 Grm. gaben 0,1553 Grm. Platin.
In 100 Theilen:

	I	II.	Im Mittel.
Stickstoff	7,7675	7,5213	7,6444

Verbrennung des Mohnöls.

So wie das Oel die Presse verliess, wurde es vor dem Zutritt der Luft geschützt, durch Fliesspapier filtrirt und in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Es war gelb, vollkommen hell, fast farblos, ein wenig klebrig und von einem schwachen Geruch, der an den des Nussöles erinnerte. Es verseifte sich sowohl vermittelst Alkalien, als auch vermittelst Schwefelsäure mit der grössten Leichtigkeit und gab mit Natron eine harte Seife, deren Weisse die der bessten Olivenölseifen bei weitem übertraf. Da sich diese Seife, selbst wenn sie sehr viel Alkali enthält, an der Luft nicht verändert, so kann man daraus schliessen, dass die trocknende Oelsäure des Mohnöles eine andere als die des Leinöles sei.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das angewendete Oel nicht die geringste Spur Wasser enthielt, setzte ich 10,9916 Grm. der Einwirkung eines bis auf 100° erhitzten Stromes von trocknem Kohlensäuregas aus. Nach Verlauf von zwei Stunden

hatte das Oel kein Wasser verloren, und sein Gewicht um 0,0193 Grm. zugenommen, was von einer Absorption des Sauerstoffs herrührte, die während des Eingiessens des Oeles in den Trockenapparat und des Ausgiessens nach beendigter Operation stattgefunden hatte. Dieses Faktum beweisst, dass die Maler recht haben, wenn sie sagen, dass das Mohnöl bei weitem leichter trockne als das Leinöl. Das Mohnöl ist vollkommen neutral und enthält kein Ammoniak.

I. 0,3547 Grm. Oel gaben 0,9982 Grm. Kohlensäure und 0,3673 Grm. Wasser.

II. 0,2836 Grm. gaben 0,7971 Grm. Kohlensäure und 0,2978 Grm. Wasser.

III. 0,2466 Grm. gaben 0,6920 Grm. Kohlensäure und 0,2615 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Kohlenstoff	76,7409	76,6220	76,5207	76,6279
Wasserstoff	11,5027	11,6362	11,7599	11,6329
Sauerstoff	11,7564	11,7418	11,7194	11,7392
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.

Um die vorstehenden Analysen so genau als möglich zu machen, wurde versucht den Sauerstoff der organischen Substanz vermittelst chromsaurem Baryt zu bestimmen, das vor und nach der Verbrennung analysirt die zur Umwandelung der organisirten Substanz in Gas nothwendige Menge Sauerstoff verloren haben musste. Die Verbrennung geht eben so leicht mit dem chromsauren Baryt als mit dem chromsauren Bleioxyd vor sich. Man erhält die Gesammtmenge des Wassers, aber nie mehr als drei Viertel der Kohlensäure. Der chromsaure Baryt muss deshalb in den Laboratorien zu den Verbrennungen verworfen werden, in den Vorlesungen ist aber diese Substanz sehr nützlich, um die Uebertragung des Sauerstoffs der Chromsäure auf die verbrennende Substanz augenscheinlich zu machen; in dem Verhältniss nämlich, als der chromsaure Baryt seinen Sauerstoff abgiebt, geht die Farbe desselben aus dem zeisiggrünen ins Dunkelgrüne über. Die Farbe des chromsauren Baryts wird wie die der meisten chromsauren Salze beim Erhitzen dunkler, sie wird selbst lebhaft dunkelorange, und nimmt beim Erkalten die urspüngliche Farbe wieder an. Um diese Verbrennungen auszuführen, wurde der chrom-

saure Baryt analysirt, da die Bestimmung desselben eine ausserordentliche Genauigkeit erforderte, so controlirte ich die Aequivalente des Chroms und Baryums und bediente mich zu diesem Zweck der chromsauren Salze des Baryts und des Quecksilberoxydes, des chrom- und salpetersauren Baryts. Nachdem diese Verbindungen mehreremale und nach verschiedenen Methoden analysirt worden waren, erhielt ich als Mittel von vier Bestimmungen genau die Aequivalentzahlen von **Berzelius**.

Controle der Analyse der näheren Bestandtheile der Mohnsamen vermittelst der Aschenbestimmung.

I. 3,1379 Grm. nicht getrocknete und normale Mohnsamen gaben 0,1697 Grm. einer grauweissen Asche.

II. 2,1838 Grm. gaben 0,1173 Grm. Asche.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	5,4080	5,3714	5,3897

Bestimmung der Asche der trocknen Samen.

I. 1,4544 Grm. trockner Mohnsamen gaben 0,0988 Grm. Asche.

II. 2,6307 Grm. gaben 0,1896 Grm. Asche.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	6,7931	7,2072	7,0002

Nach diesen Resultaten enthalten die rohen Samen 29 p. C. Wasser, während durch direkten Versuch nicht ganz 25 p. C. gefunden wurden. Die Controle kann hier nicht in Betracht gezogen werden, da der geringste Fehler bei der Aschenbestimmung einen ungemein grossen bei dem Gewicht des Wassers nach sich zieht.

I. 4,1454 Grm. roher und feuchter Oelkuchen hinterliessen 0,3567 Grm. Asche.

II. 10,8260 Grm. hinterliessen 0,9435 Grm. Asche.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	8,6047	8,7151	8,6599

I. 2,7661, Grm. trockner Kuchen gaben 0,2967 Grm. Asche.

II. 3,8527 Grm. derselben Substanz gaben 0,4025 Grm. che.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	10,7263	10,4472	10,58675

Diese Zahlen erhöhen das Wasser in dem rohen Kuchen lf 22 p. C., sie erhöhen auch das Wasser auf 51 p. C. vom ewicht des direkt aus den Mohnsamen ausgepressten Oeles, as durch den Versuch auf 45 p. C. festgesellt wurde.

I. 1,5305 Grm. mit Aether erschöpfter und getrockneter ubstanz hinterliessen 0,1952 Grm. Asche.

I. 0,9581 Grm. hinterliessen 0,1308 Grm. Asche.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	12,7540	13,6521	13,2031

Diese Analysen setzen das Gewicht der in Aether löslichen ubstanzen auf 24 p. C. fest, während durch den direkten Verıch nur 13 p. C. gefunden wurden.

I. 1,1222 Grm. roher getrockneter Kuchen mit der unıfähr 50fachen Menge Wasser bei 15° gerieben, vier und vanzig Stunden lang digerirt und darauf ausgewaschen, hinterssen 0,0975 Grm. Asche.

II. 1,5176 Grm. gewaschener Kuchen hinterliessen 0,1356 m. Asche.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	8,6883	8,9351	8,8117

Die Zahlen sind um 1,7750 Grm. niedriger, als die bei r Aschenbestimmung des rohen, nicht gewaschenen Kuchens haltenen; sie können also nicht zur Controle der Menge des lbumins und Caseïns dienen, die der Kuchen an das Wasser giebt.

Das Albumin und Caseïn der Mohnsamen enthält demnach ineralische Substanzen, die sich mit den Proteïnsubstanzen n Wasser lösen.

I. 0,1978 Grm. Holzfaser von der Behandlung der Holzser mit Schwefelsäure und Soda herrührend, hinterliessen ,0080 Grm. Asche.

II. 0,1255 Grm. derselben Substanz hinterliessen 0,0048 Grm. Asche.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Asche	4,0445	3,8255	3,9350

Die Asche ist vollkommen weiss und besteht aus Kieselerde und schwefelsaurem Kalk. Letzterer ist jedenfalls durch die Behandlung mit Schwefelsäure entstanden.

Die vorstehenden Analysen zeigen, dass die Aschenbestimmung nicht zur Controle der Analysen angewendet werden kann, wenn ihr Gewicht bei Luftzutritt bestimmt wird; es ist möglich, dass man mit der vor kurzer Zeit von Mitscherlich entdeckten, sehr vollkommenen, aber auch ausserordentlich schwierigen Methode bessere Resultate erreichen wird.

Ueber die Art der Vertheilung der mineralischen Bestandtheile in dem Innern der Samenkörner ist nichts Neues aufgefunden worden.

Aschenanalyse.

Die angewendete Asche war durch Verbrennen des Kuchens dargestellt worden; sie war grauweiss und enthielt etwas Kohle. Sie enthielt weder Eisen, noch Mangan, Thonerde und Chlor.

I. 2,3789 Grm. Asche gaben 0,1238 Grm. Kieselerde 1,1899 kohlensauren Kalk, 0,2933 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, 1,5595 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd.

II. 2,7654 Grm. Asche gaben 0,1342 Grm. Kieselerde, 1,3903 Grm. kohlensauren Kalk, 0,3138 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia und 1,8421 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd.

III. 1,6497 Grm. Asche gaben 0,0737 Grm. Kieselerde und 0,0957 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 2,8839 Grm. Asche gaben 0,3801 Grm. Chloralkalien und 0,0875 Kaliumplatinchlorid.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
Kieselerde	5,20	4,85	4,46	—	4,84
Schwefelsäure	—	—	1,99	—	1,99
Phosphorsäure	37,51	38,11	—	—	37,81
Talkerde	4,51	4,15	—	—	4,33
Kalk	28,00	28,15	—	—	28,08
Natron	—	—	—	4,47	4,47
Kali	—	—	—	0,82	0,82
Kohlensäure durch Differenz	—	—	—	—	17,66
					100,00.

Controle der Resultate der Analyse der näheren Bestandtheile durch die Verbrennung.

Wenn man für das Mohnöl die oben angegebene Zusammensetzung, für das Proteïn die Zusammensetzung

Kohlenstoff	55,88
Wasserstoff	6,84
Stickstoff	16,34
Sauerstoff	20,94
	100,00.

und für die Holzfaser, das Bassorin oder die Pektinsäure die Zusammensetzung

Kohlenstoff	44,78
Wasserstoff	5,21
Sauerstoff	50,01
	100,00.

annimmt, so lässt sich berechnen, dass die Mohnsamen folgendermassen zusammengesetzt sind:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	61,3382	62,2338
Wasserstoff	8,7507	9,2014
Stickstoff	1,7205	3,5924
Sauerstoff	21,1904	17,9722
Asche	7,0002	7,0002
	100,0000	100,0000.

Die berechneten Zahlen stimmen ziemlich mit den gefundenen überein, davon ausgenommen ist der Stickstoff, dessen Menge berechnet genau die Hälfte von der gefundenen Quantität beträgt. Diese Differenz kann nur davon herrühren, dass sich der Stickstoff in den Körnern als Amid oder Ammoniak mit Pektinsäure, Proteïn und Phosphorsäure verbunden befindet.

An der Gegenwart des Ammoniaks in den Mohnsamen ist kaum zu zweifeln, da sich eine beträchtliche Menge desselben entwickelt, wenn man die Samen mit Aetznatron zerreibt.

Der berechnete Kohlenstoff ist etwas geringer als der gefundene; dies kommt daher, dass die Zusammensetzung der in den Samen enthaltenen flüchtigen Substanzen nicht bekannt war; es wurde denselben aber die des fetten Oeles zugeschrieben, das reich an Wasserstoff ist und wenig Sauerstoff enthält (C_9H_8O), während die flüchtigen Substanzen möglicherweise aus kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen bestehen konnten. Aus allen diesen Betrachtungen folgt, dass die angeführte Zusammensetzung der Mohnsamen richtig ist.

Der rohe und trockne Kuchen besteht aus:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	41,78	42,27
Wasserstoff	4,95	6,04
Stickstoff	4,29	7,64
Sauerstoff	35,78	30,85
Asche	13,20	13,20
	100,00	100,00.

Diese Zahlen zeigen, dass entweder freies Ammoniak oder eins seiner Derivate in den Mohnkörnern enthalten ist, denn in dem Masse, als der Kuchen fettes und ätherisches Oel verloren hat, nimmt der Verlust des Stickstoffs und Wasserstoffs zu, welche beiden Körper in anderer Form als in Gestalt von Proteïn vereinigt sein müssen.

Es ist gewiss nicht uninteressant zu wissen, dass der Stickstoff in den Körnern in wägbarer Menge in anderer Form, als in den organischen Verbindungen vorkommen kann, weil, wenn dieses Faktum auf alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen anwendbar ist, man aus ihrem Stickstoffgehalt keinen Schluss auf ihren Werth als Nahrungsmittel ziehen kann, da ein Theil des Stickstoffs in Gestalt einer mehr oder weniger wasserstoffreichen Verbindung, die nicht assimilirbar ist, und durch Basen ausgetrieben werden kann, darin enthalten ist.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob in den Mohnsamen ebenso wie in allen ähnlichen Samenkörnern Pektin und Proteïn oder was gleich ist Pektinsäure und Proteïnsäure in Form von Ammoniaksalzen, oder von Amid- und Imidverbindungen vorkommen, die sich beim Zusammenbringen mit Alkalien, in lösliche alkalische Salze und sich entwickelndes Ammoniak zersetzen.

XXXIII.

Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors.

Von

H. Rose.

(Berichte der Berl. Akademie.)

Die Bestimmung des Fluors ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und wir sind weit davon entfernt, das Fluor aus allen seinen Verbindungen mit Sicherheit abscheiden zu können. Die beste Methode das Fluor zu bestimmen, ist die, deren sich schon vor längerer Zeit Berzelius und andere Chemiker bedient haben, dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure als Fluorwasserstoff zu verjagen.

Soll die Menge des Fluors in Auflösungen bestimmt werden, so fällt man es gewöhnlich als Fluorcalcium. Es ist diese Methode eine der besten, obgleich sie nicht ganz vollkommen genau und ihre Anwendung mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist, die darin bestehen, dass oft das gefällte Fluorcalcium sich von gallertartiger Beschaffenheit absondert, und die Poren des Filtrums verstopft. Durchs Kochen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage kann dem oft geholfen werden. Die Fällung kann durch Chlorcalcium oder durch salpetersaure Kalkerde geschehen. Das gefällte Fluorcalcium enthält im erstern Fall kein Chlormetall.

Ist eine fluorhaltige Auflösung sauer, so hat man sie allgemein durch Ammoniak gesättigt, ehe man die Kalkerdelösung hinzufügte. Durch diese Methode erhält man aber ungenaue Resultate, da das Fluorcalcium in Auflösungen ammoniakalischer Salze auflöslich ist. Man muss die saure Auflösung durch kohlensaures Natron sättigen, und dann die Kalkerdeauflösungen hinzufügen. Der Niederschlag, welcher Fluorcalcium und kohlensaure Kalkerde enthält, wird geglüht, dann mit Essigsäure übergossen, und das Ganze im Wasserbade zur Trockniss abgedampft; die trockne Masse behandelt man darauf mit Wasser, und wäscht das ungelöste Fluorcalcium aus.

Man kann aus gewissen neutralen Auflösungen das Fluor als

Fluorbaryum und als Fluorblei so vollkommen fällen, dass man die Menge des Fluors mit Genauigkeit bestimmen kann. Man fällt durch salpetersaure Baryterde oder durch salpetersaures Bleioxyd. Zur Flüssigkeit setzt man darauf ein gleiches Volumen von starkem Alkohol, und wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus. Das Fluorbaryum kann geglüht werden, das Fluorblei aber nicht, da es wie Chlorblei flüchtig ist; man trocknet es bei 100° C. — Wenn aber die zu fällende fluorhaltige Flüssigkeit Chlormetalle enthält, so enthalten die Niederschläge neben den Fluorverbindungen Chlorbaryum und Chlorblei.

Wenn Fluor in unlöslichen Verbindungen und zwar in kleinen Mengen enthalten ist, so ist es oft schwer, die Menge desselben zu bestimmen, wenn man die Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt. Man pflegt dann die Verbindung durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen.

Aber mehrere unlösliche Fluormetalle, namentlich das Fluorcalcium, werden nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt. Sie schmelzen mit diesem zu einer klaren Flüssigkeit; behandelt man aber nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses nur Spuren von einem alkalischen Fluormetall auf, und fast die ganze Menge des Fluors ist in dem in Wasser unlöslichen Rückstand enthalten.

Schmelzt man aber Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali bei Gegenwart von Kieselsäure zusammen, so findet eine vollständige Zersetzung statt, indem dann zuerst ein alkalisches Kieselfluormetall entsteht, das durch den Ueberschuss des kohlensauren Alkalis zersetzt wird. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht, und aus der Auflösung die aufgelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene unlösliche Rückstand enthält kein Fluor; die ganze Menge desselben ist als alkalisches Fluormetall nebst kohlensaurem Alkali in der filtrirten Lösung enthalten, aus welcher es durch ein Kalkerdesalz als Fluorcalcium gefällt werden kann.

Sind phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsaure Kalkerde nebst Fluormetallen in unlöslichen Verbindungen enthalten, so können dieselben nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, auch bei einem Zusatze von Kieselsäure zerlegt werden. Ist hingegen die Phosphorsäure mit Thonerde verbunden, so

wird eine vollständige Zersetzung bewirkt, und alle Phosphorsäure nebst der ganzen Menge des Fluors und überschüssigem kohlensauren Alkali ist, nachdem die geglühte Masse mit Wasser behandelt worden ist, in der Auflösung enthalten, aus welcher durch kohlensaures Ammoniak die geringen Mengen der aufgelösten Kieselsäure gefällt werden können. — Man fällt darauf die Phosphorsäure und das Fluor durch ein Kalkerdesalz, entfernt aus dem Niederschlage auf die oben angeführte Weise die kohlensaure Kalkerde, und nachdem man das gemeinschaftliche Gewicht der phosphorsauren Kalkerde und des Fluorcalciums bestimmt hat, behandelt man in einem grossen Platintiegel bei sehr gelinder Hitze das Ganze so lange mit concentrirter Schwefelsäure, bis eine über den Tiegel gelegte Glasplatte nicht mehr geätzt wird. Der Rückstand im Platingefäss wird darauf mit Alkohol übergossen, durch welchen Phosphorsäure und die überschüssige Schwefelsäure aufgelöst werden, während schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. In der alkoholischen Auflösung wird nach dem Zusetzen von Wasser durch gelindes Erhitzen der Alkohol verjagt, und dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen. Aus dem Gewichtsverluste, den man erhält, wenn man das gemeinschaftliche Gewicht der Phosphorsäure und der Kalkerde mit dem des ursprünglichen Niederschlags vergleicht, kann die Menge des Fluors in demselben berechnet werden, denn dasselbe verhält sich zu diesem Gewichtsverluste wie das Aequivalent des Fluors zu dem Aequivalente des Fluors weniger dem Atomgewicht des Sauerstoffs.

In Auflösungen, die ein alkalisches Fluormetall und phosphorsaure Alkalien enthalten, kann die Phosphorsäure vom Fluor durch eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul getrennt werden. Letztere giebt zwar mit der Auflösung eines alkalischen Fluormetalls einen starken gelblichen Niederschlag, der zwar in der Auflösung des Fluormetalls unlöslich, aber auflöslich in einem Uebermass der Quecksilberoxydullösung ist. Es wird durch letztere daher nur die Phosphorsäure gefällt. Nach dem Trocknen des Niederschlags wird derselbe mit kohlensaurem Natron gemengt, und, um die Phosphorsäure darin quantitativ zu bestimmen, so behandelt, wie der Verfasser dies in früheren Abhandlungen gezeigt hat.

Sehr schwer ist die Trennung der schwefelsauren Salze von Fluorverbindungen. In der Natur kommen Schwerspath und Flussspath gemengt vor, aber in diesem Gemenge kann man nicht, wie man vermuthen sollte, durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure eine Trennung bewirken. Wäscht man nach der Behandlung mit diesen Säuren die ungelöste schwefelsaure Baryterde mit Wasser aus, so enthält sie etwas Fluorbaryum und auch schwefelsaure Kalkerde, wenn das Auswaschen mit Wasser nicht lange genug gedauert hat. Eine ähnliche Zersetzung, wie sie bei einem Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und von Chlorcalcium erst bei der Rothgluth stattfindet, zeigt sich bei einem Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium schon bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure. Das in der Säure gelöste Fluorbaryum wird aber durch die zugleich gelöste schwefelsaure Kalkerde wieder in schwefelsaure Baryterde verwandelt. — Wäscht man aber das Ungelöste nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so kann man es zwar dahin bringen, dass dasselbe kein Fluorbaryum mehr enthält, das durch die Säure endlich aufgelöst wird, aber die schwefelsaure Kalkerde ist schwer daraus aufzulösen, so dass immer die Bestimmung der schwefelsauren Baryterde ungenau wird.

Da die Trennung der schwefelsauren Baryterde vom Fluorcalcium auf nassem Wege durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nicht gelingt, so muss man die Zersetzung der Mengung durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali mit einem Zusatze von Kieselsäure bewirken. Nachdem man die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, und die kleinen Mengen von aufgelöster Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak gefällt hat, wird die alkalische Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt und durch Chlorbaryum gefällt. Man erhält die richtige Menge der schwefelsauren Baryterde, die auch frei von Fluorbaryum ist.

XXXIV.
Notiz über das Krankenheiler Salz.

Von
A. Barth.

Als vor Kurzem in diesem Journale (Bd. XLIX, 146) die Analyse des Krankenheiler Salzes durch Fresenius erschien, musste es mir von besonderem Interesse sein, die Ergebnisse derselben mit denen meiner früheren Untersuchung des dortigen Mineralwassers (dieses Journ. Bd. XLVII, 404 ff.) zusammenzustellen.

Die Jodbestimmung war es zunächst, welche meine Aufmerksamkeit auf sich zog, indem ich dieselbe bei der verhältnissmässig sehr geringen Quantität fester Bestandtheile im Wasser unter ziemlich ungünstigen Bedingungen auszuführen hatte.

Ich verglich deshalb zuvörderst das Verhältniss der Chlor- zur Jodmenge, welche in beiden Fällen gefunden wurde, und hatte die Befriedigung eine jedes Erwarten übersteigende Uebereinstimmung meiner Versuche mit denen von Fresenius anzutreffen. Nach meiner Analyse waren in 1 Liter des Wassers enthalten:

0,2805 Grm. Chlor und 0,0038 Grm. Jod.

Fresenius fand in den Abdampfungsrückständen (dem Krankenheiler Salze) nach *J* seiner Analyse:

Chlor 12,294$\frac{0}{0}$, Jod 0,168$\frac{0}{0}$.

oder im wasserfreien Salze:

Chlor 16,577$\frac{0}{0}$, Jod 0,226$\frac{0}{0}$.

Berechnet man hieraus die Menge des Jods in Procenten des Chlors, so erhält man folgende Resultate:

0,2805 Grm. Chlor : 0,0038 Grm. Jod = 100 : x
x = 1,359$\frac{0}{0}$ [Barth]

16,578 Chlor : 0,226 Jod = 100 : x
x = 1,366$\frac{0}{0}$ [Fresenius]

eine Uebereinstimmung, wie dieselbe nicht besser gewünscht werden kann.

Um so mehr musste es mich überraschen, in den procentischen Antheilen dieser Substanzen, wie sie in der Gesammtmenge der festen Bestandtheile enthalten sind, bedeutende

Differenzen anzutreffen, so bedeutende, dass sie nicht wohl durch Ungenauigkeiten in den analytischen Operationen veranlasst sein konnten. Es ist nämlich der procentische Antheil des Chlors und Jods in der Gesammtmenge der festen Bestandtheile nach meiner Analyse:

Chlor = 43,048%, Jod = 0,583%,

nach Fresenius:

Chlor = 16,577%, Jod = 0,226%

so dass letzterer kaum 0,4 der Mengen angiebt, welche aus meinen Bestimmungen des Mineralwassers hervorgehen.

Es war mir angenehm, mich in den Stand gesetzt zu sehen, über diesen zweifelhaften Punkt einige controlirende Versuche anstellen zu können. Der Sendung jenes Mineralwassers, welches ich analysirte, waren nämlich von der Brunnendirektion ein Paar Gläschen mit eingedampften Rückständen der Quellen beigefügt worden, und zwar einmal solche von den vereinigten Quellen dargestellt, wie sie unter dem Namen „Krankenheiler Salz" in den Handel kommen (und die ich durch *KS* bezeichnen will), anderntheils aber bloss aus der Jod-Sodaquelle „Johann Georg" (deren Wasser ich analysirte) gewonnene (*JG*). Ihre äussere Beschaffenheit ähnelte sich durchaus und war ganz die von Fresenius a. a. O. angegebene. Bei dem Zwecke jener Arbeit konnte natürlich auf diese Beilagen keine Rücksicht genommen, wenigstens keine massgebende Bestimmung daran gemacht werden, weshalb sie mit Ausnahme weniger Controleversuche, die ich schon damals anstellte, ungebraucht blieben; jetzt dienten sie mir, vergleichende Bestimmungen der darin enthaltenen Chlor- und Jodmengen auszuführen.

1,5360 Grm. des zu verschiedenen Malen (um eine möglichst gleichmässige Mischung zu erzielen) sehr fein geriebenen und bei 100°—110° getrockneten Salzes *JG* wurden mit Wasser und sehr wenig Salpetersäure erschöpft, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschusse versetzt, das gebildete kohlensaure Silberoxyd durch nunmehr überschüssig zugesetzte Salpetersäure zerstört, das Chlor- und Jodsilber im dunklen Raume abfiltrirt, getrocknet (zuletzt noch bei 100° im Luftbade), und ungeschmolzen gewogen.

Es wurden gefunden:

Chlor- + Jodsilber = 2,5800 Grm.

Ein Theil dieser Substanz (1,1538 Grm.) wurde in ein asrohr eingebracht, im Schmelzen erhalten und ein Strom inen trocknen Chlorgases darüber geleitet. Es ergab sich ein ewichtsverlust von 0,0031 Grm., woraus sich (nach H. Rose andbuch der analyt. Chemie Berlin 1838. Bd. II, S. 577) e Menge des Jods zu 0,0043 Grm. berechnet. Diesem entricht 0,00796 Grm. Jodsilber*), es bleiben also 1,14584 Grm. hlorsilber, entsprechend 0,2832 Grm. Chlor.

Berechnet man diese Werthe auf die Gesammtmenge des efundenen Chlor- und Jodsilbers, so erhält man:

Chlor 0,6333 Grm., Jod 0,0096 Grm. in 1,5360 Grm. *JG*, ntsprechend : 41,232$\frac{0}{0}$ Chlor und 0,626$\frac{0}{0}$ Jod.

Das Verhältniss des Chlors zum Jod ist demnach:

$$41{,}232 : 0{,}626 = 100 : x$$

$$x = 1{,}51\tfrac{0}{0}.$$

Ein andres Mal gaben 0,7140 Grm. desselben Salzes *JG* uf gleiche Weise behandelt:

Chlor- + Jodsilber = 1,2370 Grm.

Eine direkte Jodbestimmung wurde nicht ausgeführt; berechnet man die Mengen des Chlors und Jods, wie sie sich emäss der vorhergehenden Analyse ergeben müssten, so würde an finden:

Chlor 0,30365 Grm., Jod 0,0046 Grm. in 0,7140 Grm. *JG*, tsprechend 42,527$\frac{0}{0}$ Chlor und 0,645$\frac{0}{0}$ Jod.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass bei der Analyse des assers der Chlorgehalt vielleicht um 1—1,5$\frac{0}{0}$ zu hoch bestimmt orden ist, was ich nicht verbürgen mag, wenn man nicht anhmen will, was auch leicht möglich, ja wahrscheinlich ist, ss der Gesammtwerth der festen Bestandtheile, namentlich durch, etwas zu niedrig ausgefallen sein kann, dass die Kohnsäure und Kieselerde nicht direkt bestimmt wurden.

In gleicher Weise, wie das Salz *JG* wurde auch *KS* einer üfung auf seinen Chlor- und Jodgehalt unterworfen.

---

*) Das Aequivalent des Jods ist hier, wie in meiner früheren Arbeit t 126,88, das des Chlors zu 35,46 angenommen worden.

27005 Grm. desselben wurden, wie oben angegeben, behandelt. Man fand:

Chlor- + Jodsilber = 1,1885 Grm.

Hiervon wurden wiederum 1,0465 Grm. mit Chlorgas behandelt, wodurch sich eine Gewichtsabnahme von 0,0027 Grm. ergab. Dies entspricht 0,0037 Grm. Jod und 0,00685 Grm. Jodsilber. Es bleiben also noch übrig 1,03965 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,2570 Grm. Chlor.

Wenn man auch diese aus einem Theile des gefällten Chlor- und Jodsilbers sich ergebenden Werthe auf die ganze Menge der angewandten Substanz berechnet, so findet man:

Chlor 0,2918 Grm., Jod 0,0042 Grm. in 2,7005 Grm. *KS* oder 10,807% Chlor und 0,155% Jod, also annähernd nur das 0,6—0,7 fache dessen, was Fresenius angiebt.

Das Verhältniss des Chlors zum Jod ist also:

$$0{,}2918 : 0{,}0042 = 100 : x$$
$$x = 1{,}44\%.$$

Es geht aus dieser Reihe von Analysen hervor, dass die in den verschiedenen Quellen gelösten Bestandtheile auffallende Unterschiede zeigen müssen. Das Verhältniss des Chlors zum Jod scheint in allen nahe dasselbe zu sein, da durch sämmtliche Analysen hindurch die procentischen Verhältnisse im Maximum nur um 0,15% schwanken; und dann erklärt sich die Differenz, welche sich in dem Chlorgehalte des *KS* nach Fresenius und meiner Bestimmung findet [12,294 und 10,807%] eben so im Jodgehalte [0,168 und 0,155%] sehr leicht, wenn man die zwischen dem Gehalte der Quellen mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusetzende Verschiedenheit im Auge behält und annimmt, dass bei den verschiedenen Eindampfungen, von welchen unser Material herrührte, ungleiche Antheile der verschiedenen Quellen abgeraucht wurden.

Gleiche Schwankungen zeigen sich im Kohlensäuregehalte. Ich bedaure, von dem Salze *JG* nicht Substanz genug gehabt zu haben, um eine Bestimmung auszuführen. Von dem anderen Salze *KS* wurden 0,595 Grm. auf Kohlensäure untersucht; die gefundene Menge betrug 0,0895 Grm. was 15,04% Kohlensäure entspricht, eine Zahl, die wiederum bedeutend unter der von Fresenius angegebenen (24,4% CO_2 auf das wasserfreie *Salz berechnet*) zurückbleibt, und noch eher sich der Menge

im Jod-Soda-Wasser annähert, die nach meinen Annahmen (Bd. XLVII, 410) 13,23§ beträgt, sich aber leicht noch etwas höher belaufen dürfte.

Was die übrigen Bestandtheile anlangt, so konnte ich mich bei beiden Salzen (*JG* und *KS*) durch molybdänsaures Ammoniak unter Beobachtung aller bei diesem Reagens erforderlichen Vorsichtsmassregeln nicht von der Gegenwart der Phosphorsäure überzeugen; dagegen schien die Kieselsäure, die ohne Schwierigkeit nachzuweisen war, viel reichlicher in diesen Salzen, als in dem von mir untersuchten Mineralwasser enthalten zu sein.

XXXV.
Vortheilhafte Darstellungsart von Theïn.

Von

H. Heijnsius.

(*Scheik. Onderzoek. V, 318.*)

Stenhouse benutzte Mohr's Methode, um Theïn aus dem Theeextract durch Erhitzen desselben darzustellen. Ich habe diese Darstellungsart noch mehr vereinfacht. In dem von Mohr zur Sublimation von Benzoësäure angegebenen Apparate — bestehend aus einem eisernen, mit Papier bedeckten Gefässe — wird unbrauchbarer Thee bei einer allmählich gesteigerten Temperatur erhitzt, bei welcher aber der Thee noch nicht zersetzt wird. Man erhält auf diese Weise eine ziemliche Menge Theïn sublimirt, die sich auf dem Papier befindet; ein Theil des Theïns ist vollkommen rein, während ein anderer durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Eine einfachere uud vortheilhaftere Methode der Theïndarstellung ist nicht gut möglich, da hierzu verdorbener und zu nichts anderem tauglicher verwandt werden kann.

XXXVI.
Mineralogische Notizen.

1. *Halloysit vom Altenberge bei Aachen.* K. Monheim fand dies Mineral als weissen Ueberzug auf Kieselzinkerz und Zinkspath; es war z. Th. erdig, z. Th. compakt mit muschligem Bruche. Spec. Gew. 2,21. Die Analyse gab, entsprechend der Formel $3Al_2O_3$, $4SiO_3$, 12HO:

		Berechnet.
Thonerde	33,23	34,51
Kieselsäure	40,31	41,36
Wasser	23,69	24,13
Zinkoxyd	1,23	—
	98,46	100,00.

(Verhandlungen des naturhistor. Vereines der preuss. Rheinlande. V, 41.

2. *Dolomit vom Altenberge.* Derselbe untersuchte einen Dolomit, der sich genau an der Grenze gegen das Altenberger Galmeilager befindet. Er bestand aus:

Kohlensaurem Kalk	54,31
Kohlensaurem Talk	43,26
Kohlensaurem Zinkoxyd	1,38
Kohlensaurem Eisenoxydul	0,99
Kohlensaurem Manganoxydul	0,56
Kieselsäure	0,48
	100,98.

Wenn man die drei letzten Basen als Vertreter der Magnesia nimmt, so ist die Zusammensetzung sehr nahe gleichen Aequivalenten kohlensauren Kalkes uud kohlensaurer Magnesia entsprechend.

(Ibid 41. Vergl. Wildensteins Analyse dies. Journ. XLIX, 154.)

3. *Grüner Eisenspath vom Altenberge, von demselben.* Auf dem Brauneisensteine aus der Nähe des Altenberges sassen grüne Krystalle auf, dem Eisenzinkspath des Altenberges sehr ähnlich. Spec. Gew. 3,60. Sie bestanden aus:

Kohlensaurem Eisenoxydul	64,04
Kohlensaurem Manganoxydul	16,56
Kohlensaurem Kalk	20,22
Kieselsäure	1,10
	101,92.

Ziemlich übereinstimmend sind diese Verhältnisse mit $8\ddot{C}\dot{F}e$, $2\ddot{C}\dot{M}n$, $3\ddot{C}\dot{C}a$; dieses Zusammentreffen ist indess wohl

zufällig. Zum Ankerit können die Krystalle nicht gerechnet werden, da dieser meist kohlensaurer Kalk mit wenigstens 20$\frac{0}{0}$ kohlensaurer Kalkerde ist.

4. *Zinkeisenspath (Kapnit) vom Altenberge, von demselben.* Der Eisengehalt dieses von Breithaupt als eine eigene Species, Kapnit, aufgeführte Minerals ist, wie zu erwarten stand, bei der Analyse sehr wechselnd gefunden wurden. Bei sechs verschiedenen Stücken wurden folgende Zusammensetzungen gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Spec. Gew.	4,09	4,15	4,00	4,04	4,00	—
Kohlensaures Zinkoxyd	71,08	60,35	58,52	55,89	40,43	28
Kohlens. Eisenoxydul	23,98	32,21	35,41	36,46	53,24	67
Kohlensaurer Kalk	2,54	1,90	3,67	2,27	5,09	5
Kohlens. Manganoxydul	2,58	4,02	3,24	3,47	2,18	—
Kohlensaure Magnesia	—	0,14	—	—	—	—
Kieselzinkerz	—	2,49	0,48	0,41	—	—
	100,18	101,11	101,32	98,50	100,94	100.

Die Krystalle sind theils grün, theils gelblich, bräunlich, indem sich bereits etwas Eisenoxydhydrat gebildet hat, theils violett. Die zinkreiche Varietät, die hellgrün zu sein pflegt, kann man Zinkeisenspath, die andere Eisenzinkspath nennen. (Ibid 37.)

5. *Kieselzinkerz vom Altenberge und von Rezbanya in Ungarn, von demselben.* Das Mineral vom Altenberge bestand: 1) milchige, 2) wasserhelle Krystalle, 3) das von Rezbanya aus:

	1.	2.	3.
Zinkoxyd	65,74	67,05	67,02
Eisenoxyd	0,43	—	0,68
Kieselsäure	24,31	25,40	25,34
Wasser	17,51	7,47	7,58
Kohlensäure	0,31	0,31	0,35
	98,30	100,23	100,97.

Es ist also nach der von Berzelius angegebenen Formel $2\dot{Z}n_3\dddot{S}i + 3HO$ zusammengesetzt. Spec. Gew. des Altenberger Minerals = 3,43, 3,45, 3,47, 3,49. Da andere Analysen die Kohlensäure in dem Mineral nicht angeben, so ist diese wohl mit den Wasser ausgetrieben und als solches berechnet worden. Um die Bildung des Minerals zu erklären, suchte der Verf. das Zinksilicat in Kohlensäure haltendem Wasser zu lösen, was in der That z. Th. gelang. (Ibid.)

6. *Willemit des Busbacher Berges bei Stolberg unweit Aachen, von demselben.* Der selten krystallisirte Willemit erscheint in 6 seitigen Säulen, mit rhomboëdrischer Zuspitzung, aber auch mit geraden Endflächen. Spec. Gew. 4,18. Härte 5—6.

Zinkoxyd	72,91	
Eisenoxyd	0,35	
Kieselsäure	26,29	entsprechend der Formel $\dot{Z}n_3\dddot{S}i$
	100,00.	

Die Krystalle vom Busbacher Berge sind entweder weiss, halb durchsichtig, durchscheinend, auch gelblich, röthlich und schwärzlich; zuweilen mit weissen, bläulichen und bräunlichen Ueberzügen bedeckt; auch mit dunkelbraunen Rhomboëdern, theils aus Zinkspath mit Eisenoxydhydrat überzogen, theils aus diesen bestehende Pseudomorphosen nach Zinkspath.

Die Willemitkrystalle befinden sich auf dem Busbacher Berge immer in dichtem Willemit, der frei von Kieselzinkerz ist. Das spec. Gew. desselben ist 4,02—4,16. Ein röthliches Stück davon bestand aus:

			Rosengarten fand in einem Willemit aus Oberschlesien.
Zinkoxyd	69,06		70,82
Eisenoxyd	4,36		—
Kalk	0,41	Eisenoxydul	1,81
Magnesia	0,13		—
Kieselsäure	26,53		27,34
Kohlensäure	0,04		—
	100,53		99,97 (Rammelsb. Handw. Supp. 3)

In der Nähe der Willemitkrystalle fand sich ein dichter Galmei, dem besten dichten Galmei vom Altenberge ähnlich, nur bräunlich von Farbe, er bestand aus:

Zinkoxyd	60,97
Eisenoxyd	9,52
Manganoxyd	0,82
Kalk	0,43
Magnesia	0,06
Thonerde	0,36
Kieselsäure	18,79
Kohlensäure	7,56
Wasser	2,76
	101,27.

Dieser Galmei ist offenbar ein Gemenge von Willemit, Kieselzinkerz, Zinkspath und andern eingemengten Substanzen. An einigen Stellen ist das Mineral porös und enthält kleine Weissbleierzkrystalle, mitunter an Bleiglanz ansitzend. (Ibid.)

Schluss folgt.

XXXVII.
Ueber die chemische Constitution des Wolframminerals.

Von
Dr. **Robert Schneider,**
Assistenten am chem. Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Nicht leicht dürften über die chemische Constitution eines Minerals so verschiedene Ansichten aufgestellt worden sein, als über die des Wolframs. Wenngleich denjenigen dieser Ansichten, welche vor der Entdeckung des Wolframmetalles ausgesprochen wurden, keine wahre wissenschaftliche Bedeutung zugeschrieben werden kann, indem dieselben nicht auf genaue chemische Untersuchungen gegründet waren, so dürfte doch eine kurze Zusammenstellung derselben nicht ohne alles Interesse sein.

Die Alten scheinen mit der Benennung „*spuma lupi*" ein anderes Mineral als den Wolfram bezeichnet zu haben; wenigstens spricht dafür folgender Ausspruch des Agricola*): „*Quin etiam niger quidem lapis invenitur, prorsus colore similis illi, ex quo conflatur candidum plumbum: sed adeo levis, ut mox intelligas, inanem esse et in se habere nullum metallum; hunc nostri appellant spumam lupi.*" Agricola scheint einen lockeren leichten Körper im Sinne gehabt zu haben, wie ja dann die Namen Rahm, Schaum (*spuma*) für derartige Körper gebraucht wurden. — Peter Albin**) nannte den Wolfram Katzenzinn und nahm die Worte Wolfram, Schörl, Gneiss und Misspickel für Synonyma. Henkel***) meinte, dass

*) *Geo. Agricolae opera; Basil. 1546. fol. de natura fossil. L. 5. p. 200.*

**) Meisnische Bergchronika, Th. 2, Dresden 1590. S. 132—153.

***) Pyritologia, Cap. 9.

der Wolfram ein Zinnerz sei, allein arsenikalisch und eisenhaltig. — Spätere Schriftsteller rechneten ihn zu den Eisenerzen; so z. B. Cramer[1]), Linné[2]) (in den älteren Ausgaben des Natursystems), und Woltersdorf[3]). — Wallerius[4]) hielt den Wolfram anfangs für ein mit Arsenik vererztes Eisen. Justi[5]) glaubte, dass dies Mineral Eisen, Arsenik, etwas Zinn und eine unmetallische Erde enthalte, wozu Baumer[6]) noch Kalkerde und Schwefel fügte. Der Ansicht von Cramer und Woltersdorf schlossen sich an: Cartheuser[7]), Bertrand[8]) und Macquer[9]). Cronstedt[10]) führte den Wolfram unter den Braunsteinarten auf (*„magnesia parva portione martis et Jovis mixta“*), was nach ihm auch Linné, Wallerius und Brünnich[11]) thaten, welcher letztere ihn *„manganensis minera parasitica“ nannte*. — Scopoli[12]) gab an, der Wolfram sei ein Zinnerz, das 28 Pfd. im Hundert gäbe; später rechnete er ihn zum Basaltgeschlechte. Demachy[13]) rechnete den Wolfram zu den metallischen Erzen. — Der einzige der früheren Naturforscher, der den Wolfram mit grösserer Aufmerksamkeit untersucht hat, ist Lehmann[14]). Derselbe führte eine grosse Menge von Versuchen aus, aus denen er folgerte, dass der Wolfram aus einer glasartigen Erde,

---

1) *Joh. Andr. Cramer, elem. artis docimasticae. P. I. L. B. 1739 p. 202.*

2) *Systema naturae. L. B. 1748. 175. n. 4.*

3) *Systema mineralogiae. Berol. 1748. 4.*

4) J. G. Wallerius Mineralogie, 1747. S. 268.

5) Grundriss des Mineralreichs, S. 58.

6) Naturgeschichte des Mineralreichs, I, S. 444.

7) *F. A. Cartheuser, Mineralogia. Francof. 1755.*

8) *Dictionnaire universel des fossiles propres et accidentals, par Mr. Bertrand. T. II, à la Haye, 1763. p. 247.*

9) Chemisches Wörterbuch, übersetzt von Leonhardi Th. S. 672.

10) *Forsök til Mineralogie §. 117.*

11) Mart. Thrane Brünnich, Mineralogie, St. Petersburg und Leipzig. 1781. S. 305.

12) J. Ant. Scopoli, Einleitung zur Kenntniss und Gebrauch der Fossilien. Riga und Mitau 1769. S. 104.

13) *Elemens de chimie, suivant les principes de Becher et de ahl, par Mr. Demachy. T. IV, à Paris, 1757. p. 10.*

14) Physikalisch-chemische Schriften, S. 275.

it vielem Eisen und sehr wenigem Zinn verbunden, bestehe. ısserdem sprach er die Vermuthung aus, dass Wolfram, :hörl, Braunstein und Eisenglanz vielleicht von einerlei Natur iren. Nach Lehmann rechnete man den Wolfram gewöhn- :h zu den Eisensteinen, wie dies geschah von Vogel*), For- er**), Blumenbach***) und Gmelin****). — Sage†) ›rach die Ansicht aus, dass der Wolfram eine Verbindung von nn mit Basalt sei. — Der einzige Mineraloge, der den Wolf- m zu keinem bis dahin bekannten Geschlechte im Mineralsy- eme rechnete, sondern ihm, als einem eigenen Minerale, eine ›sondere Stelle unter den Halbmetallen anwies, war der Berg- ıuptmann v. Veltheim††). Die Richtigkeit der Vermuthung elche Veltheim ausgesprochen hatte, fand bald darauf in ər Entdeckung des Wolframmetalles durch die Gebrüder De uyart†††) ihre volle Bestätigung. Diesen Chemikern gebührt as Verdienst, die erste genauere Untersuchung des natürlichen Volframs ausgeführt und die Zusammensetzung dieses Minerals /enigstens im Wesentlichen richtig erkannt zu haben. Ihre ei- ;enen Angaben über die Ergebnisse ihrer Analyse und zwar des Volframs von Zinnwald) sind folgende:

Braunstein, im Zustande des schwarzen Kalkes	22 %
Eisenkalk	13¼
Gelber Stoff	65
Quarz und Zinn	2
	102¼ %.

Diese Zahlen geben bei wiederholter Berechnung nach den neuesten Annahmen folgende Zusammensetzung:

*) Praktisches Mineralsystem, entworfen von Dr. Rud. August Vogel. Leipzig 1762. 8. S. 178.

**) *An Introduction to Mineralogy by J. R. Forster. London 1778. p. 49.*

***) Handbuch der Naturgeschichte, Göttingen 1782. S. 537.

****) J. Fr. Gmelin's Einleitung in die Mineralogie, Nürnberg 1780. S. 343.

†) *Elemens de Mineralogie docimastique. T. I, p. 209.*

††) Grundriss der Mineralogie, Braunschweig 1782.

†††) Chemische Zergliederung des Wolframs und Untersuchung :ines neuen darin befindlichen Metalles, von Don John Joseph und)on Fausto de Luyart. Aus dem Englischen des Carl Cullen ıbersetzt von Gren, Halle 1786.

Manganoxydul	20,47
Eisenoxydul	12,15
Wolframsäure	65,00
Zinnoxyd u. Quarz	2,00
	99,62.

Den Gehalt an Zinn haben die Gebrüder de Luyart nach ihrer eigenen Angabe mehr vermuthet als genau nachgewiesen. Dasselbe gilt von einem kleinen Gehalt an Kalkerde. Ueber die wahre chemische Constitution des Wolframs haben sie keine bestimmte Ansicht ausgesprochen. Aus dem procentischen Ueberschuss ($2\frac{1}{2}\frac{0}{0}$), zu dem ihre Analyse führte, scheinen sie indess geschlossen zu haben, dass Eisen und Mangan sich ursprünglich auf niederen Oxydationsstufen im Minerale vorfinden möchten, als die waren, in denen sie bei der Analyse abgeschieden wurden. Gleiches gilt von dem sogenannten gelben Stoff (der Wolframsäure). Darauf bezüglich heisst es an einer Stelle: „Der gelbe Stoff kann ebenfalls etwas zu diesem Unterschiede beitragen, da wir nicht wissen, ob er genau in eben dem Zustande sich in dem Wolfram befindet.“ — Sie haben also die Frage, in welchem Zustande die einzelnen Bestandtheile im Minerale präexistiren, unentschieden gelassen.

Ihre Versuche wurden mehrfach wiederholt, so z. B. von Wiegleb, Gmelin und Klaproth*), ohne dass jene Frage der Entscheidung näher geführt worden wäre.

Im Jahre 1815 endlich unternahm Berzelius**) eine genaue und ausführliche Untersuchung der natürlichen Wolframiate. Er suchte bei dieser Gelegenheit eine Vermuthung zu widerlegen, welche früher von Aikin***) und Hausmann****) ausgesprochen war: dass nämlich nicht Wolframsäure, sondern Wolframoxyd im Wolfram enthalten sei. Zu seinen Versuchen bediente sich Berzelius eines Wolframs von Godolphins Ball in Cumberland. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

---

*) Hochheimers chemische Mineralogie, II, 317.

**) Schweigers Journ. XVI, 476.

***) *Dictionary of Chemistry. T. II, 444.*

****) Mineralogie (1ste Ausgabe) T. I, 308

	a.	b.
Wolframsäure	78,775	74,666
Eisenoxydul	18,320	17,594
Manganoxydul	6,220	5,640
Kieselsäure	1,250	2,100
	104,565	100,00.

Den bedeutenden Gewichtsüberschuss der Analyse *a* erklärt erzelius (gewiss ganz richtig) daraus, dass von der Wolf- msäure etwas Kali und Schwefelsäure zurückgehalten sei (her- hrend aus dem sauren schwefelsauren Kali, welches zur Zer- tzung des Minerals angewendet wurde.) — Das Ergebniss eser Analysen ist übrigens insofern von besonderer Wichtig- it, als der Wolfram von Godolphins Ball die einzige der bis tzt bekannten Varietäten ist, deren Zusammensetzung durch e Formel $MnO, WO_3 + 3(FeO, WO_3)$ ausgedrückt wird. Ich erde weiter unten noch einmal hierauf zurückkommen.

Zur Ermittelung der Oxydationsstufen des Eisens und Man- ns verfuhr Berzelius folgendermassen. Er digerirte ge- hlämmtes Wolframpulver unter Abschluss der Luft mit con- ntrirter Chlorwasserstoffsäure; die Lösung gab auf Zusatz von nmoniak einen grünen Niederschlag von Eisenoxydul. Der ch der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst blei- nde blaugraue Rückstand wurde, zur Hälfte aufs Filter ge- acht, bei fortgesetztem Waschen rostgelb und Ammoniak nahm n Wolframsäure daraus auf unter Zurücklassung von Eisen- yd. Die andere Hälfte jenes Rückstandes wurde bei Abschluss r Luft mit Ammoniak behandelt. Er erlitt dadurch keine ränderung; sobald er aber (durch Luftzutritt) Gelegenheit be- m, sich höher zu oxydiren, so wurde er zersetzt und Wol- msäure vom Ammoniak aufgelöst unter gleichzeitiger Abschei- ng von Eisenoxyd. Berzelius zog aus diesem Verhalten n Schluss, dass dieser blaue Rückstand nicht blaues Wolfram- yd sei, sondern wolframsaures Eisenoxydul mit einem Ueber- huss an Säure. Er entschied sich somit für die Ansicht, dass r Wolfram eine neutrale Verbindung der Wolframsäure mit n Oxydulen des Eisens und Mangans sei.

Versuche welche im Jahre 1825 Vauquelin*) anstellte d zwar mit einem Wolfram aus dem *Departement la Haute- ienne* in Frankreich, schienen für jene Ansicht von Berzelius

*) *Annales de chim. et de phys.* XXX, 261.

nicht günstig zu sprechen. Vauquelin erhielt nämlich, nachdem er Wolfram bei Luftabschluss durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die saure Auflösung der Metalloxyde mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt hatte, niemals soviel reducirtes Gold, als sich hätte ausscheiden müssen, wenn alles Eisen als Oxydul in der Lösung enthalten gewesen wäre. Es schien ihm, als sei ungefähr die Hälfte des Eisengehaltes als Oxyd in der Lösung vorhanden. Ausserdem glaubte er aus der intensiv gelben (*jaune foncée*) Farbe dieser Lösung schliessen zu müssen, dass ein Theil des Eisens als Oxyd darin enthalten sei. Es dürfte nicht ausser allem Zusammenhang mit diesen Beobachtungen sein, dass Vauquelin in seinen Analysen die Basen als Oxyde aufführte; er wollte damit wohl nicht nur die direkten Resultate der Analyse angeben. — Was nun die Zusammensetzung des Wolframs von Haute-Vienne anlangt, so hat Vauquelin dieselbe (nach Abzug von Kalk und Kieselerde) folgendermassen angegeben:

Wolframsäure	73,599	(aus dem Verlust bestimmt)
Eisenoxyd	14,462	
Manganoxyd	11,949 *)	
	100.	

Berechnet man diese analytischen Resultate nach den neuesten Aequivalentzahlen und unter Annahme der Präexistenz von Oxydulen anstatt der Oxyde im Minerale so erhält man:

			Sauerstoff.
Wolframsäure	75,870	—	15,69
Eisenoxydul	13,015	2,89	5,39
Manganoxydul		2,50	

Demnach würde die Zusammensetzung dieses Wolframs folgender Formel entsprechen: $MnO, WO_3 + FeO, WO_3$. Ob dem wirklich so ist, müssen wiederholte Versuche ausweisen. Bis jetzt ist meines Wissens kein anderer Wolfram nach vorstehender Formel zusammengesetzt gefunden worden.

Bei Weitem wichtiger als die eben angeführten Versuche

*) Die Angaben der Vauquelin'schen Analysen, welche sich in Rammelsberg's Handwörterbuch (II, 280.) und in Berzelius's Jahresbericht (VI, 214.) finden, weichen von der vorstehenden etwas ab. Ich habe indess geglaubt, dieser den Vorzug geben zu müssen, weil bei jenen der Gehalt des Minerals an Kalk und Kieselerde unberücksichtigt geblieben ist.

auquelin's und von weit grösserer Beweiskraft gegen die on Berzelius über die Constitution des Wolframs ausgesprochene Ansicht, waren die Forschungsresultate des Grafen Franz Schaffgotsch*). Aus den Ergebnissen seiner zahlreichen Analysen von Wolframen verschiedener Fundorte zog Schaffgotsch den Schluss, dass nicht Wolframsäure sondern Wolframoxyd (WO_2) neben den Oxydulen des Eisens und Mangans im Wolfram präexistire und dass dieses erst im Verlauf der Analyse in Wolframsäure verwandelt werde. Er erhielt nämlich bei allen seinen Analysen einen Totalüberschuss von mehreren Procenten, sobald er den Wolframgehalt des Minerals als Wolframsäure berechnete, während sich dieser Ueberschuss nicht ergab, wenn anstatt der Wolframsäure Wolframoxyd in Rechnung gestellt wurde. Aber mehr noch: — es ergab sich, dass wenn Wolframoxyd im Minerale angenommen wurde, die Sauerstoffmenge desselben mit der in den Basen enthaltenen in einem sehr einfachen, fast durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse stand, wohingegen sich dies Verhältniss bei Annahme von Wolframsäure nur ziemlich entfernt durch ganze Zahlen ausdrücken liess. Mit anderen Worten: die Summe der Basen wurde stets grösser gefunden, als sie in einem neutralen wolframsauren Doppelsalze von Eisen- und Manganoxydul hätte sein dürfen.

So günstig nun auch dies Alles für die von Schaffgotsch aufgestellte Ansicht zu sprechen scheint, so zeigt sich doch bei einer genauen Betrachtung seiner Analysen, dass dieselben mit Fehlern behaftet sind und dass folglich eine Ansicht, welche lediglich auf die Ergebnisse jener Analysen gegründet ist, nicht als die richtige beibehalten werden kann.

Durch Analysen zweier Wolframe (von Zinnwald und Limoges), welche Ebelmen**) ausführte, wurde bereits nachgewiesen, dass man den Wolframgehalt des Minerals immerhin als Wolframsäure in Rechnung stellen könne, ohne dadurch zu einem Ueberschuss der Analyse zu gelangen. Folgende sind in kurzer Angabe die Resultate der von Ebelmen ausgeführten Analysen:

*) Poggendorf's Annalen LII, 475—483.

**) Dies. Journ XXX, 405.

1. Wolfram aus den Umgebungen von Limoges.

	(Mittel aus 5 Analysen.)	Sauerstoff.		Sauerstoff. (nach den neuesten Annahmen.)	
Wolframsäure	76,20	—	15,415	—	15,759
Eisenoxydul	19,19	4,369	5,684	4,264	5,575
Manganoxydul	4,48	1,005		1,001	
Magnesia	0,80	0,310		0,310	
	100,67.				

2. Wolfram von Zinnwald.

	(Mittel aus 2 Analysen)	Sauerstoff.		Sauerstoff. (nach den neuesten Annahmen.)	
Wolframsäure	75,99	—	15,356	—	15,715
Eisenoxydul	9,62	2,190	5,456	2,138	5,412
Manganoxydul	13,96	3,139		3,139	
Kalkerde	0,48	0,135		0,135	
	100,05.				

Die erste dieser beiden Analysen führt zu der Formel $4(FeO,) WO_3 + MnO, MgO, WO_3$. Hierzu ist zu bemerken, dass dieser Wolfram aus den Umgebungen von Limoges sehr wahrscheinlich derselbe ist, den andere Chemiker (Schaffgotsch) als die Varietät von Chanteloupe aufführen und den Schaffgotsch nach der Formel $3(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$, zusammengesetzt fand. Die Analysen Ebelmens würden also beweisen; dass diese letztere Formel der Wahrheit nicht entspricht, was ferner durch eine von Kerndt*) ausgeführte Analyse bestätigt wird.

Ich habe, da mir ausser der von Zinnwald einige Varietäten von härzer Wolframen zu Gebote standen, welche der Herr Bergeleve Kahlenberg aus Strassberg bei Harzgerode mir zu verschaffen die Güte hatte, dieselben der Analyse unterworfen und das um so lieber, als gerade der Wolfram des Harzes bis jetzt seltener als andere Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen sind. Rammelsberg**) analysirte einen Wolfram von Harzgerode und fand ihn folgendermassen zusammengesetzt:

*) Dies. Journ. XLII, 105.

**) Poggendorff's Annal. LXVIII, 517.

Wolframsäure	75,56
Eisenoxydul	20,17
Manganoxydul	3,54
	99,27.

Denselben Wolfram analysirte später Kerndt*). Die Ergebnisse seiner Analyse waren folgende:

Wolframsäure	75,900
Eisenoxydul	19,245
Manganoxydul	4,801
	99,946.

Ausserdem analysirte Kerndt**) einen Wolfram von der Grube Meiseberg (nicht Mäuseberg, wie Kerndt schreibt) bei Neudorf und fand ihn zusammengesetzt aus:

Wolframsäure	75,802
Eisenoxydul	9,785
Manganoxydul	14,412
	99,999.

Einer solchen Zusammensetzung würde die Formel des Zinnwalder Wolframs entsprechen, nämlich: $2(FeO, WO_3) + 3(MnO, WO_3)$. Es liegt indess, wie ich weiter unten darthun werde, dieser Angabe Kerndt's, wenn der Meiseberger Wolfram eine gleichartige Zusammensetzung besitzt, ein entschiedener Irrthum zu Grunde, indem dieser Wolfram den übrigen Varietäten des Harzes in seiner Zusammensetzung wenn nicht gleich, so doch sehr ähnlich ist.

Ich habe meine Analysen, abgesehen von einigen unwesentlichen Abweichungen, im allgemeinen nach derselben Methode ausgeführt, deren sich Ebelmen bediente. Es wurden möglichst reine Stücke des Minerals ausgesucht und diese durch anhaltendes Reiben in das feinste Pulver verwandelt. Dieses wurde in einem langhalsigen Kölbchen mit Chlorwasserstoffsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt war, so lange gekocht, bis die ausgeschiedene Wolframsäure sich von reiner citronengelber Farbe zeigte. Durch Zusatz von etwas Salpetersäure zur Chlorwasserstoffsäure wird nicht nur die Zersetzung des Minerals beschleunigt, sondern auch das lästige Stossen der Masse während des Kochens bedeutend vermindert. — Die nach möglichst vollständiger Zersetzung des Minerals erhaltene Lösung von Eisen-

*) Dies. Journ. XLII, 107.
**) Ibid. XLII, 106.

und Manganchlorid wurde, nachdem sie mit Wasser stark verdünnt worden war, von der Wolframsäure abfiltrirt und letztere mit angesäuertem Wasser (in reinem Wasser ist sie nicht ganz unlöslich) so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keinen Gehalt an Eisenoxyd mehr zeigte. Es scheint, als sei es fast unmöglich, aus dieser bei der Zersetzung des Wolframs vermittelst Säuren abgeschiedenen Wolframsäure durch Waschen die Oxyde des Eisens und Mangans bis auf die letzten Spuren zu entfernen. Ist dies aber nicht geschehen, so gehen bei der nachherigen Behandlung der Wolframsäure mit verdünntem Aetzammoniak jene kleinen Mengen zurückgehaltener Metalloxyde (wahrscheinlich in Form einer eigenen Tripelverbindung, auf welche ich später zurückkommen werde) mit in die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure über und befinden sich endlich in der daraus durch Abdampfen und Glühen erhaltenen Wolframsäure. Ich habe deshalb diese Säure nach dem Wägen jedesmal mit verdünnter kochender Kalilauge behandelt und auf diese Weise stets einige Milligramme von Eisen- und Manganoxyd daraus abgeschieden. —

Die ausgewaschene Wolframsäure wurde durch vorsichtiges Sprützen vom Filter weggenommen, dieses aber, um etwa noch anhängende Spuren von Wolframsäure nicht zu verlieren, noch mit ammoniakhaltigem Wasser anhaltend ausgewaschen und darauf die Wolframsäure mit verdünntem Ammoniak längere Zeit digerirt. Die ammoniakalische Lösung wurde filtrirt, der ungelöste Rückstand vollständig ausgewaschen, seinem Gewichte nach bestimmt und dieses von der zur Analyse angewendeten Menge des Minerals abgezogen. Dieser Rückstand, der die ganze Menge der durch das Mineral mechanisch vertheilten Kieselsäure enthält, darf nicht als ein Gemisch von dieser und unzersetztem Wolfram angesehen werden; es enthält derselbe, wie ich mich überzeugt zu haben glaube, eine im Verhältniss zu den Basen grössere Menge Wolframsäure, als das Mineral selbst. Es scheint demnach, als gehe die Zersetzung des Wolframs durch Säuren nicht ganz gleichmässig vor sich, der Art, dass die Menge der aufgelösten Basen etwas grösser ist, als sie im Verhältniss zu der Menge der abgeschiedenen Wolframsäure sein dürfte. Wir finden ein ganz ähnliches Verhalten bei gewissen kieselsauren *Verbindungen*, welche sich nur zum Theil durch Säuren zer-

setzen lassen. Ich werde weiter unten bei der Zusammenstellung meiner Analysen Gelegenheit haben, noch einmal hierauf zurückzukommen. —

Die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand durch Glühen in Wolframsäure verwandelt und diese dem Gewichte nach bestimmt. Die bei der Behandlung dieser Säure mit Kalilauge abgeschiedenen kleinen Mengen von Eisen- und Manganoxyd (s. oben) wurden mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und der anfangs erhaltenen grösseren Lösung dieser Metalloxyde hinzugefügt. Aus dieser wurden, nachdem der grösste Theil der überschüssigen Säure durch Abdampfen daraus entfernt war, mittelst Schwefelammonium Eisen und Mangan niedergeschlagen, die entstandenen Schwefelmetalle nach dem Auswaschen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Metalloxyde auf die bekannte Weise durch bernsteinsaures oder benzoësaures Alkali von einander getrennt. Die von den Schwefelmetallen zuvor abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand im Platinschälchen geglüht und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Der dabei ungelöst bleibende Theil bestand aus Wolframsäure, deren Menge bestimmt und zu der anfangs erhaltenen grösseren hinzugerechnet wurde. (Es ist dies die allerdings nur sehr geringe Menge der Wolframsäure, welche bei der anfänglichen Zersetzung des Minerals von den Säuren aufgelöst wurde und später in die vom Schwefeleisen und Schwefelmangan abfiltrirte schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit überging.) Die von dieser kleinen Menge Wolframsäure abfiltrirte saure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, zuerst durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, dann durch phosphorsaures Natron die Magnesia, insofern dieselbe in bestimmbarer Menge vorhanden war, niedergeschlagen.

In dem Wolfram von Zinnwald habe ich übereinstimmend mit Ebelmen und abweichend von Kerndt einen geringen Gehalt an Kalkerde gefunden. Alle Varietäten von härzer Wolframen, die ich analysirt habe, haben mir einen geringen Gehalt an Kalkerde und Magnesia ergeben, der von Rammelsberg und Kerndt übersehen zu sein scheint. Magnesia allein ist von Ebelmen in dem Wolfram von Limoges gefunden worden; beide Erden zugleich aber, Kalkerde und Magnesia, sind meines

Wissens bis jetzt noch in keinen Wolfram nachgewiesen worden.

Bevor ich zur schematischen Darstellung meiner analytischen Resultate schreite, muss ich bemerken, dass ich bei Berechnung derselben für das Aequivalent des Wolframmetalles (anstatt der bisher gebräuchlichen) die Zahl 1150,6 und folglich für das der Wolframsäure die Zahl 1450,6 zu Grunde gelegt habe. In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit, welche gewissermassen als die Fortsetzung der vorliegenden zu betrachten ist, wird es meine Aufgabe sein, die Annahme jener Zahlen zu rechtfertigen. Dieselben sind auch schon überall auf diesen Seiten in Anwendung gekommen, wo es sich um eine Berechnung älterer Analysen nach den neuesten Annahmen handelten. Folgendes sind nun die Resultate meiner Analysen:

1. *Wolfram von Zinnwald.*

Angewendete Substanz (nach Abzug des Rückstandes) = 2,251 Grm.

Daraus wurden abgeschieden 1,711 Grm. oder 76,01 p. C. Wolframsäure. Die Menge des gefundenen Eisenoxyduls betrug 0,221 Grm., denen 9,81 p. C., und die des Manganoxyduls 0,313 Grm., denen 13,90 p. C. entsprechen. Ausserdem wurden gefunden 0,027 Grm. oder 1,19 p. C. Kalkerde.

Das Resultat dieser Analyse ist also:

			Sauerstoff.
Wolframsäure	76,01		15,719
Eisenoxydul	9,81	2,180	
Manganoxydul	13,90	3,126	5,646
Kalkerde	1,19	0,340	
	100,91.		

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel $2(FeO, WO_3)+3(MnO, WO_3)$.

In ziemlich genauer Uebereinstimmung mit vorstehender Analyse sind die von Ebelmen (s. oben) und von Kussin*) Die Zusammensetzung des Wolframs, welchen (1835) Richardson**) analysirte, nähert sich der Zinnwalder Varietät am mei-

*) Poggend. Annal. LXVIII, 517.
**) *Dies.* Journ. VIII, 44.

sten und fordert wahrscheinlich dieselbe Formel. Richardson fand nämlich:

Wolframsäure	73,60
Eisenoxydul	11,20
Manganoxydul	14,75
	100 55.

2. *Wolfram von der Grube Glasebach bei Strassberg im Harz.*

Angewendete Substanz (nach Abzug des Rückstandes) = 2,835 Grm.

Dann wurden gefunden 2,156 Grm., oder 76,04 p. C. Wolframsäure; 0,556 Grm. oder 19,61 p. C. Eisenoxydul und 0,141 Grm. oder 4,98 p. C. Manganoxydul. Der Gehalt an Kalkerde wurde zu 0,008 Grm. oder 0,28 p. C. bestimmt; die Menge der vorhandenen Magnesia zeigte sich zu unbedeutend, als dass sie hätte quantitativ bestimmt werden können.

			Sauerstoff.
Wolframsäure	76,04		15,726
Eisenoxydul	19,61	4,357	
Manganoxydul	4,98	1,119	5,556
Kalkerde	0,28	0,080	
Magnesia	Spur		
	100,92.		

Die Ergebnisse dieser Analyse führen zu der Formel $4(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$.

3. *Wolfram von der Grube Pfaffenberg bei Neudorf im Harz.*

Angewendete Substanz (nach Abzug des Rückstandes) = 2,216 Grm.

Aus diesen wurden durch die Analyse abgeschieden 1,689 Grm. = 76,21 p. C. Wolframsäure; 0,411 Grm. = 18,54 p. C. Eisenoxydul; 0,116 Grm. = 5,23 p. C. Manganoxydul. Der Gehalt an Kalkerde wurde zu 0,009 Grm. = 0,40 p. C., der Gehalt an Magnesia zu 0,008 Grm. = 0,36 p. C. bestimmt.

			Sauerstoff.
Wolframsäure	76,21		15,761
Eisenoxydul	18,54	4,120	
Manganoxydul	5,23	1,176	5,554
Kalkerde	0,40	0,114	
Magnesia	0,36	0,144	
	100,74.		

Also auch die Zusammensetzung dieses Wolframs entspricht der Formel $4(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$.

4. *Wolfram von der Grube Meiseberg bei Neudorf im Harz.*

Es sind von diesem Wolfram 3 Analysen ausgeführt worden.

Analyse *a.*

Angewendete Substanz (nach Abzug des Rückstandes) = 2,230 Grm.

Darin wurden gefunden 1,699 Grm. = 76,18 p. C. Wolframsäure; 0,454 Grm. = 20,31 p. C. Eisenoxydul; 0,006 Grm. = 0,27 p. C. Kalkerde und 0,0018 Grm. = 0,08 p. C. Magnesia. Die Bestimmung des Mangans verunglückte leider bei dieser Analyse.

Analyse *b.*

Angewendete Substanz (nach Abzug des Rückstandes) = 1,819 Grm.

Diese lieferten bei der Analyse 1,388 Grm. oder 76,30 p. C. Wolframsäure; 0,366 Grm. oder 20,12 p. C. Eisenoxydul und 0,075 Grm. oder 4,12 p. C. Manganoxydul. Die Menge des Kalkes und der Magnesia zeigte sich bei dieser Analyse merkwürdigerweise beträchtlich höher, als bei der vorigen und auch der folgenden. Es wurden gefunden 0,007 Grm. = 0,38 p. C. Kalkerde und 0,003 Grm. = 0,164 p. C. Magnesia.

Analyse *c.*

Angewendete Substanz (nach Abzug des Rückstandes) = 2,757 Grm.

Darin wurden gefunden 2,103 Grm. oder 76,28 p. C. Wolframsäure; 0,562 Grm. oder 20,38 p. C. Eisenoxydul, 0,107 Grm. oder 3,80 p. C. Manganoxydul; 0,0056 Grm. oder 0,20 p. C. Kalkerde und 0,002 Grm. oder 0,07 p. C. Magnesia.

Bei dieser letzteren sowohl, als auch bei der Analyse *b* wurde der nach der anfänglichen Zersetzung des Minerals durch Königswasser und nachheriger Behandlung der abgeschiedenen Wolframsäure mit Ammoniak bleibende Rückstand noch einmal der Einwirkung der Säuren ausgesetzt. Zu diesem Zweck wurde er nach dem Trocknen im Achatmörser nochmals anhaltend gerieben, der Mörser aber, um jedem Verluste vorzubeugen, mit trocknem Chlorammonium nachgespült, ganz in derselben Weise wie man sich bei der Analyse kieselsaurer Verbindungen des kohlensauren Natrons zu bedienen pflegt. Das Gemisch von Mineralsubstanz und Salmiak wurde darauf im Kölbchen solange mit kochendem Königswasser behandelt, bis der Rückstand sich von fast rein gelber Farbe zeigte. Mit diesem wurde auf ganz dieselbe Weise verfahren, wie mit dem zu Anfang der Analyse erhaltenen. Trotz dieser wiederholten Behandlung mit Königswasser hinterliess derselbe bei der Digestion mit Ammoniak noch nicht reine Kieselsäure: dieselbe war noch schmutzig gelb gefärbt von einem sehr geringen Rückhalte unvollständig zersetzten Wolframs. — Wie ich schon oben bei der Beschreibung meines analytischen Verfahrens angab, hat es den Anschein, als ob die Einwirkung des Königswassers auf den Wolfram nicht ganz gleichmässig fortschreite und als ob der Rückstand von der Zersetzung verhältnissmässig mehr Wolframsäure enthalte, als das Mineral selbst. Verhält es sich wirklich so, so muss natürlich, je vollständiger die Zersetzung dieses Rückstandes bewirkt wird, der Gehalt des Wolframs an Wolframsäure desto höher gefunden werden. Für die Richtigkeit vorstehender Bemerkungen darf ich vielleicht darin einen Beweis finden, dass sich gerade bei den beiden zuletzt aufgeführten Analysen ein etwas höherer procentischer Gehalt an Wolframsäure ergeben hat, als bei allen früheren. Zwar ist die Erhöhung nur unbedeutend (sie beträgt im Vergleich zu meinen übrigen Analysen nur ungefähr 0,1 p. C.), aber sie reicht doch hin, das Resultat der Analyse dem der Berechnung bis auf weniger als 0,1 p. C. nahe zu rücken.

Die Ergebnisse der 3 letztgenannten Analysen sind also folgende:

	a.	b.	c.	Mittel.		Sauerstoff.
Wolframsäure	76,18	76,30	76,27	76,25	—	15,769
Eisenoxydul	20,31	20,12	20,38	20,27	4,504	
Manganoxydul	—	4,12	3,80	3,96	0,890	5,534
Kalkerde	0,27	0,38	0,20	0,28	0,080	
Magnesia	0,08	0,16	0,07	0,15	0,060	
				100,91.		

Die Zusammensetzung dieses Wolframs weicht von der der beiden andern Varietäten des Harzes etwas ab und wird am besten ausgedrückt durch die Formel

$$5(FeO, WO_3) + MnO, WO_3,$$

welche nach der Berechnung folgende Zusammensetzung verlangt:

Wolframsäure	76,36
Eisenoxydul	19,74
Manganoxydul	3,90
	100,00.

Jedenfalls verträgt sich diese Formel mit der für die andern Wolframe des Harzes gültigen, nämlich $4(FO, WO_3) + MnO, WO_3$, weit besser, als die dem zinnwalder Wolfram zukommende, welche Kerndt auf Grund einer Analyse (s. oben) dem Wolfram von Meiseberg beigelegt hat. Kerndt's Angaben, über welche schon Rammelsberg*) sein Befremden ausgesprochen hat, beruhen jedenfalls auf einem starken Irrthum.

Trotz aller Sorgfalt nun, welche bei Ausführung meiner Analysen angewendet wurde, hat sich doch bei allen ein procentischer Ueberschuss von nahezu 1 p. C. ergeben, für welche ich die Erklärung schuldig bleiben muss. Uebrigens erhielt auch Ebelmen bei seinen Analysen einen Ueberschuss von mehr als 0,5 p. C. Dieser Ueberschuss ist indess viel zu unbedeutend, als dass er etwa für eine Bestätigung der Schaffgotsch'schen Ansicht gelten könnte. Es lässt sich dies durch ein Beispiel leicht nachweisen. Die Analyse des Wolframs von Meiseberg ergab einen Gehalt an Wolframsäure = 76,25 p. C. denen 70,99 p. C. Wolframoxyd (WO_2) entsprechen würden Substituirt man für jene Zahl diese letztere, so erhält man für die Summe sämmtlicher Bestandtheile des Minerals die Zahl 95,65, also einen Verlust der Analyse von circa 4,5 p. C. Es

*) Handwörterbuch, 4tes Supplement. 265.

lerspricht dies durchaus der Annahme von Wolframoxyd O_2) neben Eisen- und Manganoxydul im Wolfram.

Jener Ueberschuss scheint, da in fast allen bis jetzt ausgeırten Analysen des Wolframs der Gehalt an Wolframsäure vas niedriger gefunden wurde, als die Berechnung ihn ergiebt, sschliesslich die Basen zu treffen. Hiermit im Zusammenhange ;ht es denn auch wohl, dass bisher der Sauerstoffgehalt der ısen im Verhältniss zu dem der Säure fast immer höher genden wurde, als er in einem neutralen wolframsauren Salze in dürfte. Auch für diese Thatsachen müssen wir die Erärung schuldig bleiben. Wie es scheint haben sie ihren Grund Mängeln unseres analytischen Verfahrens, welche Hand in and gehen mit unserer dermalen noch ungenügenden Kenntss von dem Verhalten der Wolframsäure in ihren verschie:nen Verbindungen.

Zur leichteren Vergleichung der direkten Ergebnisse unser Analysen mit denen, welche die Theorie fordert, gebe ich ı Folgenden eine Berechnung sämmtlicher Formeln, welche für e bis jetzt bekannten Varietäten des Wolframs aufgestellt wor:n sind.

1) $FeO, WO_3 + MnO, WO_3$

(Wolfram von Haute-Vienne nach Vauquelin).

							Sauerstoff.
Wolframsäure	2	Aeq.	= 2901,2	= 76,43		15,806
Eisenoxydul	1	„	= 450,0	= 11,85	2,633	5,268
Manganoxydul	1	„	= 444,7	= 11,72	2,635	
			3795,9	100.		

2) $2(FeO, WO_3) + 3(MnO, WO_3)$

(Wolfram von Zinnwald, Schlackenwalde u. s. w.)

						Sauerstoff
Wolframsäure	5	Aeq.	= 7253,0	= 76,45		15,810
Eisenoxydul	2	„	= 900,0	= 9,49	2,109	5,270
Manganoxydul	3	„	= 1334,1	= 14,06	3,161	
			9487,1	100.		

3) $3(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$.

(Wolfram von Godolphins Ball in Cumberland, nach Berzelius).

					Sauerstoff.	
Wolframsäure	4 Aeq.	= 5802,4	= 76,38			15,796
Eisenoxydul	3 „	= 1350,0	= 17,77	3,949	}	5,246
Manganoxydul	1 „	= 444,7	= 5,85	1,315		
		7597,1	100.			

4) $4(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$

(Wolfram von Ehrenfriedersdorf, Monte-Viedo, vom Harz u. a.)

					Sauerstoff.	
Wolframsäure	5 Aeq.	= 7253,0	= 76,36			15,792
Eisenoxydul	4 „	= 1800,0	= 18,95	4,211	}	5,265
Manganoxydul	1 „	= 444,7	= 4,69	1,044		
		9497,7	100.			

5) $5(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$

(Wolfram vom Meiseberg im Harz, nach mir).

					Sauerstoff.	
Wolframsäure	6 Aeq.	= 8703,6	= 76,36			15,792
Eisenoxydul	5 „	= 2250,0	= 19,74	4,387	}	5,264
Manganoxydul	1 „	= 444,7	= 3,90	0,877		
		11398,3	100.			

Ich will durch diese Zusammenstellung keineswegs angedeutet haben, als sei es etwas Ausgemachtes, dass sich in der Zusammensetzung der natürlichen Wolframe wirklich eine, den vorstehenden Formeln entsprechende Verschiedenheit zeigt. Schon Breithaupt*) unterschied nach dem specifischen Gewicht und der Farbe des Strichpulpers nur 2 Arten, oligonen nnd diatomen Wolframit, ohne indess den chemischen Unterschied beider Arten angeben zu können. Später sprach Kerndt**) auf Grund seiner Analysen die Behauptung aus, dass die Zusammensetzung sämmtlicher Wolframe sich auf die beiden Formeln:

$$2(FeO, WO_3 + 3(MnO, WO_3) \text{ und}$$
$$4(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$$

zurückführen lasse, von denen die erstere dem oligonen, die

*) Dies. Journ. IV, 269.

**) *Ibid* XLII, 112.

letztere dem diatomen Wolfram Breithaupts entsprechen würde. Möglich, dass dem so ist und dass ein Theil obiger Formeln fallen muss. Für 3. scheint dies nach einer Angabe Kerndts bereits erwiesen; für 1. und 5. bedarf es indess, um die Unhaltbarkeit derselben darzuthun, noch wiederholter und genauer Untersuchungen.

Ich komme nun noch einmal zurück auf die Analysen von Schaffgotsch. Der bedeutende Ueberschuss zu welchem dieselben führten, wenn der Wolframgehalt als Wolframsäure in Rechnung gestellt wurde, erklärt sich vielleicht aus folgenden Umständen. Schaffgotsch hat, wie dies aus der Beschreibung seiner analytischen Methode hervorgeht, in allen den Fällen, wo er die Menge der Wolframsäure direkt bestimmte, das nach der Behandlung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure zurückbleibende gelbe Pulver für reine Wolframsäure gehalten. Er hat dabei weder Rücksicht genommen auf den unzersetzten Theil des Minerals selbst, noch auf die quarzigen Beimengungen, die fast regelmässig den Wolfram begleiten und meistens in Form zarter Blättchen so fein durch die Masse desselben vertheilt sind, dass es bei der grössten Sorgfalt nicht möglich ist, dieselben vollständig auszuhalten. Ausserdem scheint er den Glührückstand von Flüssigkeit, aus welcher Eisen und Mangan als Schwefelmetalle niedergeschlagen wurden, für reine Wolframsäure angesehen zu haben; dieser Rückstand besteht indess, wie aus Ebelmens und meinen Analysen hervorgeht, zum Theil aus schwefelsauren Erdsalzen. Dass Schaffgotsch bei der Zersetzung des Wolframs durch Chlorcalcium den Gehalt an Wolframsäure gleichfalls zu hoch, nämlich zu 82,51 p. C. fand, kann nicht unbedingt als ein Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht betrachtet werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Wolframsäure, gleich wie sie, aus einer alkalischen Lösung durch Säuren niedergeschlagen, kleine Mengen von Alkali hartnäckig zurückhält, gegen Kalkerde ein ähnliches Verhalten zeigt.

Reichen nun auch vorstehende Betrachtungen hin, den Ueberschuss der Schaffgotsch'schen Analysen für die Fälle zu erklären, wo zur Bestimmung der Wolframsäure eine besondere Quantität des Minerals angewendet wurde, so bleiben sie doch die Erklärung schuldig für den Fall, wo aus ein- und derselben Menge des Minerals die Wolframsäure sowohl, wie auch

die Basen abgeschieden wurden. So führte z. B. die Analyse des Wolframs von Chanteloupe bei direkter Bestimmung aller Bestandtheile zu folgendem Resultate:

Wolframsäure	80,52	p. C.
Eisenoxydul	17,71	„
Manganoxydul	6,29	„
	104,52,	

also zu einem Ueberschuss von 4,5 p. C., den Schaffgotsch um so geneigter war aus einer Aufnahme von Sauerstoff zu erklären, als er fand, dass 100 Theile der Verbindung $MnO, WO_2 + 3(FeO, WO_2)$, falls sich das darin befindliche Wolframoxyd (WO_2) zu Wolframsäure oxydirt, 105,48 Theile geben müssen, was bis auf 1 p. C. mit der oben gefundenen Zahl übereinstimmt. Für diesen Fall befindet man sich, wie schon gesagt, um eine Erklärung in Verlegenheit, wenn sonst man nicht zur Annahme eines bedeutenden Beobachtungsfehlers seine Zuflucht nehmen will. Wie dem aber auch sei, das Faktum steht fest, dass alle späteren zuverlässigen Analysen des Wolframs niemals zu einem so bedeutenden Ueberschusse geführt haben, wie Schaffgotsch ihn erhielt; es ist somit die Ansicht dieses Chemikers auf indirektem Wege wenigstens als widerlegt zu betrachten. Das Irrthümliche derselben lässt sich aber auch auf direktem Wege mit Leichtigkeit nachweisen. Wenn nämlich Wolframoxyd anstatt der Wolframsäure im Wolfram präexistirte, so könnte sich beim Zusammenschmelzen dieses Minerals mit Soda unter völligem Luftabschluss unmöglich wolframsaures Natron bilden, da in dem schmelzenden Gemisch keine Substanz enthalten ist, welcher das Wolframoxyd Sauerstoff entziehen könnte, um sich durch die Aufnahme desselben in Wolframsäure zu verwandeln. Die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, verfuhr ich folgendermassen. Ich schüttete auf den Boden eines grösseren Platintiegels eine genügende Menge gröblichen Magnesitpulvers, stellte darauf einen kleinern Platintiegel, in welchem sich ein Gemisch von 1 Theil Wolframpulver und 2 Theilen trockenem kohlensaurem Natron befand, verschloss den grösseren Tiegel durch einen gut passenden Deckel und glühte 5 Minuten vor dem Gebläse. Der Magnesit (von Frankenstein) ist wasserfreie kohlensaure Magnesia, verliert beim Glühen seinen ganzen Gehalt an *Kohlensäure* und eignet sich deshalb sehr gut zur Erzeugung

einer trockenen Kohlensäure-Atmosphäre. Die gewöhnliche kohlensaure Magnesia (*magnesia alba*) kann zu demselben Zwecke nicht angewendet werden, da sie eine Verbindung von kohlensaurem Magnesiahydrat mit Magnesiahydrat ist, also viel Wasser enthält. — Das Gemisch von Wolfram und kohlensaurem Natron befand sich also während des Schmelzens in einer Atmosphäre von Kohlensäure und unter völligem Abschluss der atmosphärischen Luft. Als die geschmolzene Masse nun nach dem Erkalten mit Wasser behandelt wurde, entstand eine Lösung, in welcher Chlorwasserstoffsäure sogleich einen weissen voluminösen Niederschlag von Wolframsäurehydrat hervorbrachte, während der ungelöste Theil nur aus Eisen- und Manganoxydul und einer kleinen Menge unzersetzten Minerals bestand.

Obgleich also die von Schaffgotsch ausgesprochene Ansicht eine irrige war, so gewann dieselbe dennoch für einige Zeit ziemlich allgemeine Geltung und dies um so eher, als Schaffgotsch aus anderen Arbeiten als ein tüchtiger und gründlicher Chemiker bekannt war. Ueberdem wurde dieselbe dadurch unterstützt, dass Beringer*), als er den blauen Rückstand von der Zersetzung des Wolframs durch Chlorwasserstoffsäure im Chlorstrome erhitzte, Eisenchlorid und wolframsaures Wolframchlorid erhielt, welches letztere sich immer bildet, wenn Wolframoxyd in Chlor erhitzt wird.

Inzwischen zeigte Ebelmen**), dass bei der Zersetzung des Wolframs durch Chlorwasserstoffsäure kein Wasserstoffgas entwickelt werde, was, da bei der Zersetzung Wolframsäure abgeschieden wird, nothwendig der Fall sein müsste, wenn Wolframoxyd im Wolfram präexistirte. Durch diesen Versuch (den ich mit gleichem Erfolge wiederholt habe) und die Resultate seiner (oben erwähnten) Analysen fand sich Ebelmen in der Ansicht bestärkt, dass der Wolfram als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul zu betrachten sei. Er erblickte in dem Versuche Beringers keinen Beweis gegen die Richtigkeit dieser Ansicht. Vielmehr erklärte er denselben so, dass die Wolframsäure einen Theil ihres Sauerstoffs an das Eisen- und Manganoxydul abgäbe und sich dann in Gegenwart von

*) Annalen der Chemie und Pharmacie XXXIX, 253.

**) Dies. Journ. XXX, 403.

Chlor wie Wolframoxyd verhalte. Für diese Erklärung scheint die Beobachtung H. Rose's*) günstig zu sprechen, dass sich beim Erhitzen der Wolframsäure mit Kohle im Chlorstrome neben flüchtigem Chlorwolfram zugleich wolframsaures Wolframchlorid ($WCl_3 + 2WO_3$) bildet. Es liegt die Vermuthung nahe, dass eben so wie die Kohle, so auch die Oxydule des Eisens und Mangans bei Gegenwart von Chlor reducirend auf die Wolframsäure einzuwirken vermögen. Beringers Versuch dürfte demnach nicht unbedingt für eine Bestätigung der Schaffgotsch'schen Ansicht zu halten sein.

Unmittelbar nach Ebelmen und anknüpfend an die Resultate, zu denen dieser gekommen war, stellte Margueritte**) eine Reihe von Versuchen an, die ihn zu einer, von der Ebelmen'schen abweichenden Constitution des Wolframs führten. Margueritte fand nämlich, dass der Rückstand, den er nach der Behandlung, des Wolframs mit Chlorwasserstoffsäure erhielt, sobald die Auskochung nicht lange genug fortgesetzt war, sich beim Uebergiessen mit Ammoniak merklich blau färbte, während er sich vollständig und fast farblos darin auflöste, wenn die Behandlung mit Säure sehr lange fortgesetzt war und der Rückstand eine rein gelbe Farbe angenommen hatte. Margueritte schloss hieraus, dass bei der ersten Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Wolfram demselben das Eisen und Mangan entzogen und zugleich das blaue Oxyd des Wolframs (W_2O_5) isolirt werde. Dieses blaue Oxyd sollte erst bei fortgesetztem Kochen in Wolframsäure verwandelt werden, und zwar auf Kosten der Oxyde des Eisens und Mangans, deren Präexistenz im Wolfram neben der des blauen Wolframoxydes Margueritte annahm. Folgende Versuche schienen ihm die Richtigkeit dieser Ansicht zu bestätigen. Wenn er Wolframpulver in der Kälte und unter Luftabschluss mit Chlorwasserstoffsäure behandelte, erhielt er eine Lösung, in welcher nur Eisenoxyd enthalten war; kochte er aber das Mineral anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure, so fand er nur Eisenoxydul in Auflösung. Brachte er nur braunes oder blaues, auf nassem Wege bereitetes Wolframoxyd mit einer Eisenoxydlösung in Berührung, so erhielt er selbst ohne

*) Poggendorff's Annal. LXIX, 119.
**) *Compt. rend. T. XVII, No. 15.* auch dies Journ. XXX, 407.

Anwendung von Wärme Wolframsäure und eine Lösung, in welcher sich nicht mehr Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul entdecken liess.

Wurde zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul Wolframsäurehydrat gefügt, und diesem Gemisch dann Ammoniak zugesetzt, so entstand ein grünlich-blauer Niederschlag, den Margueritte für eine Verbindung von blauem Wolframoxyd mit Eisenoxyd hielt, weil derselbe auf Zusatz von chlorsaurem Kali Wolframsäure gab, die sich im Ammoniak auflöste, während Eisenoxyd abgeschieden wurde. Wurde übrigens das blaue Präcipitat mit einer Säure behandelt, so gab es wieder Wolframsäure und ein Eisenoxydulsalz. Margueritte folgerte aus diesem letzteren Verhalten, dass Wolframsäure und Eisenoxydul bei ihrer Berührung kein wolframsaures Eisenoxydul zu bilden vermöchten, läugnete jedoch nicht absolut die Existenz dieses Salzes.

Aehnlich wie die Oxydationsstufen des Eisens verhielten sich nach Margueritte's Angabe die des Mangans, nur mit dem Unterschiede, dass beim Vermischen von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer alkalischen Auflösung von wolframsaurem Ammoniak ein Niederschlag von weissem beständigen wolframsauren Manganoxydul erhalten wurde.

So weit die Versuche Margueritte's. Ich schreite nun zur Prüfung derselben und der Schlüsse, welche er daraus gezogen hat.

Wenn die Frage vorliegt, ob der natürliche Wolfram als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul oder als eine Verbindung von intermediärem Wolframoxyd mit Eisen- und Manganoxyd zu betrachten sei, so befinden wir uns in der misslichen Lage, dieselbe durch die quantitative Analyse allein nicht entscheiden zu können. Der Grund hiervon liegt einfach darin, dass, mag man sich für den einen oder den andern der beiden fraglichen Fälle entscheiden, die Summe der Bestandtheile fast genau dieselbe bleibt. Nach allen zuverlässigen Analysen ist nämlich die Zusammensetzung der Wolframe der Art dass, wenn man Wolframsäure und Metalloxydule darin annimmt, die letzteren, um sich in Oxyde zu verwandeln, fast genau soviel Sauerstoff aufnehmen müssen, wie die vorhandene Wolframsäure abgeben muss, um in das intermediäre Wolframoxyd überzu-

gehen. Es kann folglich durch diesen Austausch des Sauerstoffs, insofern die Gesammtmenge desselben unter allen Umständen fast genau dieselbe bleibt, auch keine wesentliche Gewichtsdifferenz herbeigeführt werden.

Ein paar Beispiele werden dies leicht anschaulich machen:

1) Wolfram vom Meiseberg bei Neudorf wurde folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

Wolframsäure	76,25	p. C.	76,25
Eisenoxydul	20,27	„ „	= 24,66
Manganoxydul	3,96	„ „	
Kalkerde	0,28	„ „	
Magnesia	0,15	„ „	
	100,91	p. C.	

Nimmt man mit Marguerritte den Wolfram zusammengesetzt an aus blauem Wolframoxyd und den Oxyden des Eisens und Mangans, so ist das Resultat der Analyse dieses:

Blaues Wolframoxyd	73,58	p. C.	73,58
Eisenoxyd	22,52	„ „	= 27,20
Manganoxyd	3,25	„ „	
Kalkerde	0,28	„ „	
Magnesia	0,15	„ „	
	100,78	p. C.	

Es ist aber 76,25 — 73,58 = 2,67 } Unterschied = 0,13.
und 27,20 — 24,66 = 2,54 }

2. Wolfram von der Grube Glasebach bei Harzgerode zeigte folgende Zusammensetzung:

Wolframsäure	76,04	p. C.	76,04
Eisenoxydul	19,61	„ „	= 24,87
Manganoxydul	4,98	„ „	
Kalkerde	0,28	„ „	
	100,91	p. C.	

Die Umstellung nach Art des vorigen Beispiels giebt:

Blaues Wolframoxyd	73,46	p. C.	73,46
Eisenoxyd	21,97	„ „	= 27,56
Manganoxyd	5,49	„ „	
Kalkerde	0,28	„ „	
	101,02	p. C.	

Es ist nun 76,04 — 73,46 = 2,58 } Unterschied = 0,11.
und 27,56 — 24,87 = 2,69 }

Die Menge des Sauerstoffs also, welche Eisen- und Manganoxyd abgeben müssten, um zu Oxydulen zu werden, betrüge im ersten Beispiel 2,54 p. C., im zweiten 2,69 p. C.; der Sauerstoff aber, welchen das blaue Wolframoxyd aufnehmen müsste, um sich in Wolframsäure zu verwandeln, wäre im er-

sten Beispiele = 2,67 p. C., im zweiten = 2,55 p. C. Die Differenz beträgt demnach im einen Falle 0,13 p. C., im andern 0,11 p. C. und ist offenbar zu klein, als dass sie auch nur mit einiger Genauigkeit auf analytischem Wege ermittelt werden könnte, zumal da unsere Methoden, die Wolframsäure aus ihren Verbindungen quantitativ abzuscheiden, an Schärfe und Genauigkeit noch manches zu wünschen übrig lassen.

Aus dieser Uebereinstimmung in den Sauerstoffmengen erklärt sich, dass Margueritte die Formeln, durch welche Ebelmen die Zusammensetzung des Wolframs ausgedrückt hatte, mit grosser Leichtigkeit in solche umzustellen vermochte, welche seiner Ansicht über die Zusammensetzung dieses Minerals entsprachen. So galt ihm als allgemeines Schema die Formel R_2O_3, W_2O_5 (worin R ein Gemenge der beiden isomorphen Metalle Eisen und Mangan ausdrückt), während der schematische Ausdruck, welchen Ebelmen vorgeschlagen hatte, dieser war: RO, WO_3. Man sieht leicht, dass R_2O_3, W_2O_5 = R_2O_2, W_2O_6.

Es liess sich also, wie wir gesehen haben, aus den Resultaten der quantitativen Analyse gegen die Ansicht Marguerittes nichts einwenden. — In der Absicht, dieselbe anderweitig zu prüfen, habe ich folgende Versuche angestellt.

Pulverisirter Wolfram (vom Harz) wurde 18 Stunden lang ohne alle Erwärmung in einem mit Kohlensäure gefüllten, luftdicht verstöpselten Glase, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Masse häufig umgeschüttelt. Das Mineralpulver hatte darauf eine blauviolette Farbe angenommen; die intensiv gelb gefärbte Lösung, unter Kohlensäure filtrirt, gab mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Kalkerde behandelt nicht die mindeste Reaktion auf Eisenoxyd, während sie Eisenoxydul in grosser Menge enthielt. Um zu ermitteln, ob bei der Behandlung des Wolframs mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte überhaupt nur Eisenoxydul in Lösung gehe, oder ob sich demselben später Eisenoxyd beigeselle, wurde die erste Lösung entfernt und der Rückstand von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure übergossen. Dieselbe hatte nach abermals 18stündiger Einwirkung auch nur Eisenoxydul aufgenommen. Es wurde auf diese Weise mit Erneuerung der Chlorwasserstoffsäure fort-

gefahren; in den damit erhaltenen Lösungen konnte aber niemals ein Gehalt an Eisenoxyd nachgewiesen werden.

Wolfram von Zinnwald, gleichfalls zum feinsten Pulver zerrieben und in einem mit Kohlensäure gefüllten, luftdicht verschlossenen Glase 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 30—40° mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, lieferte einen graubraunen Rückstand und eine Lösung, in welcher kaum bemerkbare Spuren von Eisenoxyd angezeigt wurden.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuche stehen nun im direkten Widerspruch mit den Angaben Margueritte's und lassen die Präexistenz des Eisenoxydes im Wolfram schon ziemlich zweifelhaft erscheinen, wenigstens müsste man, um das alleinige Auftreten des Eisenoxyduls in jenen chlorwasserstoffsauren Lösungen zu erklären, annehmen, dass das Eisenoxyd gleich im Momente seiner Ausscheidung einen Theil seines Sauerstoffs an das blaue Wolframoxyd abgäbe, um nur Eisenoxydul in Lösung treten zu lassen. Für eine solche Annahme scheint zwar der Umstand günstig zu sprechen, dass man nach Margueritte und Rammelsberg Eisenoxydul und Wolframsäure erhält, wenn man das auf nassem Wege bereitete braune oder blaue Wolframoxyd mit einer Lösung von Eisenchlorid bis zum Kochen erhitzt; doch darf man auf dieses Verhalten allein keinen sicheren Schluss gründen, da die genannten Oxyde des Wolframs, auf nassem Wege bereitet, bekanntlich einen so geringen Grad von Beständigkeit besitzen, dass sie schon unter dem blossen Einflusse von Luft und Wasser höher oxydirt werden. Es kann also auch nicht befremden, wenn sie mit anderen Oxyden in Berührung gebracht, diesen einen Theil des Sauerstoffs entziehen. Ausserdem ist wohl zu berücksichtigen, dass man von dem Verhalten jener auf künstlichem, zumal nassem Wege dargestellten Verbindungen durchaus keinen sicheren Rückschluss auf den Zustand machen kann, in welchem sich dieselben in der Natur vorfinden, — am wenigsten dann, wenn hier bei ihrer Bildung vulkanische Kräfte mitgewirkt haben, wie es für den Wolfram wohl ausser Zweifel sein dürfte. Uebrigens habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dass man blaues Wolframoxyd, durch Glühen der Wolframsäure im Wasserstoffstrome erhalten, durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung *von Eisen*chlorid unter Luftabschluss nicht in Wolframsäure zu

verwandeln im Stande ist. Ich glaube hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, das blaues Wolframoxyd, wenn es wirklich im Wolfram präexistirte, auch nicht im Stande sein würde, das Eisenoxyd im Momente seiner Ausscheidung in Oxydul zu verwandeln.

War es nun erwiesen, dass bei der Behandlung des Wolframs mit Chlorwasserstoffsäure unter Luftausschluss sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei gelinder Erwärmung nur Eisenoxydul aufgelöst wird, so blieb noch die Frage zu entscheiden, ob es sich damit bei vollständiger Zersetzung des Wolframs ebenso verhalte, oder ob unter den endlichen Zersetzungsprodukten desselben auch Eisenoxyd angetroffen werde. Es konnte ja dieses letztere im Vergleich zum Eisenoxydul in einem fester gebundenem Zustande vorhanden sein, aus welchem es erst bei vollständiger Zersetzung des Minerals abzuscheiden war. Für eine derartige Annahme sprachen vorzüglich die Beobachtungen Vauquelins (s. oben); hingegen hatten Ebelmen und Margueritte unter den endlichen Zersetzungsprodukten des Wolframs kein Eisenoxyd entdecken können. Diesen Widerspruch in den Angaben zu lösen, habe ich folgenden zwar etwas umständlichen, aber wie mir scheint entscheidenden Versuch angestellt, durch welchen ich, wenn Eisenoxyd wirklich vorhanden war, dasselbe nicht nur genau nachzuweisen, sondern auch seiner Menge nach zu bestimmen vermochte.

In einem kleinen Kolben *A* (Fig. 1.) wurde eine abgewogene Quantität Wolframpulver eingetragen und der Kolben mit einem sehr guten Korkstöpsel verschlossen, in dessen Durchbohrungen 3 Glasröhren eng eingepasst waren. Die eine, *ab*, war rechtwinklig gebogen, und reichte bis ungefähr 1½ Zoll über den Boden des Kolbens herab. Die beiden andern endeten nahe unter dem Korke und waren daselbst möglichst schräg abgeschliffen; die eine von diesen, *cd*, war von etwas stärkerem Caliber und überragte den Kolben fast um seine doppelte Höhe; die andere, *fe*, war wie *ab* rechtwinklig gebogen. Durch den so vorgerichteten Kolben wurde nun, um alle atmosphärische Luft aus demselben zu vertreiben, eine Stunde lang ein starker Strom von trockner Kohlensäure geleitet, welcher durch die Röhre *ab* eintrat. Darauf und während der Kohlensäurestrom

ununterbrochen fortging, wurde vermittelst eines enghalsigen Trichters durch die Röhre *cd* vorsichtig Chlorwasserstoffsäure in den Kolben gegossen, bis dieselbe den Boden einen Finger hoch bedeckte. Nun wurde unter mehrmaliger Erneuerung der Chlorwasserstoffsäure und während der Kohlensäurestrom lebhaft unterhalten wurde, der Inhalt des Kolbens so lange gekocht, bis die zurückbleibende Wolframsäure eine grünlich-gelbe Farbe angenommen hatte. Nachdem dieser Punkt eingetreten war, wurde mit dem Kolben *A*, um bei vollständigem Ausschluss der Luft den Inhalt desselben zu filtriren, folgendermassen verfahren. Ich verband denselben jetzt durch die Röhre *ef* mit dem Kohlensäure-Entbindungsapparate, schnitt, während der Kohlensäurestrom etwas verstärkt wurde, die Röhre *ab* dicht über dem Stöpsel ab, warf das untere Ende derselben in den Kolben (um die anhängenden Theilchen der Metalllösung nicht zu verlieren) und führte anstatt derselben den Schenkel *op* der zweimal rechtwinklig gebogenen Röhre *opqr* (Fig. 2.) durch dieselbe Oeffnung in den Kolben *A*. Diese Röhre war so gewählt, dass sie den Kork zwar luftdicht verschloss, doch aber ein wenig beweglich in demselben war.

Der kürzere Schenkel *qr* der Röhre *opqr* wurde vermittelst eines luftdicht schliessenden Korkes in die Oeffnung *x* der 3fachdurchbohrten Glasplatte $\alpha\beta\gamma$ eingebracht und endete ungefähr 1 Zoll unter dieser in dem innern Raume des Trichters *T*, dessen abgeschliffener Rand durch die Platte $\alpha\beta\gamma$ luftdicht verschlossen werden konnte. Unter diese Glasplatte trat ausserdem bei *y* durch die Röhre *sg* ein starker Kohlensäurestrom, der in der Flasche A'' entbunden, in der mit Schwefelsäure zur Hälfte gefüllten Flasche C'' getrocknet wurde und durch die Röhre *hi* wieder austrat. Bevor die Platte $\alpha\beta\gamma$ dem Trichter *T* applicirt wurde, legte ich in den letzteren ein Filter aus schwedischem Papier, welches unmittelbar vorher mit etwas ausgekochtem Wasser durchfeuchtet war. Der Hals des Trichters *T* wurde nun luftdicht in den mittelsten Tubulus *C* der Woulff'schen Flasche *B* eingesetzt. In diese trat durch den Tubulus *k* gleichfalls ein starker Strom von Kohlensäure, der in A''' entwickelt, in der Schwefelsäureflasche C''' getrocknet wurde und durch die Röhre *mn* seinen Ausweg nahm. Auf den Boden der Flasche *B* war eine gewisse Menge kohlensaurer

Kalkerde geschüttet, welche hinreichte, die im Kolben *A* enthaltene saure Lösung vollständig zu sättigen.

Nachdem der Apparat so vorgerichtet und in allen seinen Theilen mit Kohlensäure gefüllt war, wurde zur Filtration geschritten. Zu diesem Behufe wurde zunächst die in dem Kolben *A* enthaltene Flüssigkeit mit etwas frisch ausgekochtem Wasser verdünnt, welches durch die Röhre *cd* vermittelst eines langhalsigen Trichters eingegossen wurde. Darauf wurde der Schenkel *op* der Röhre *opqr* durch gelinden Druck bis fast auf den Boden des Kolbens *A* geführt und die Oeffnung *d* der Röhre *cd* durch einen Kork luftdicht verschlossen. Sogleich wurde die im Kolben *A* enthaltene Flüssigkeit (nebst der darin vertheilten Wolframsäure) durch den Druck der in *A'* entbundenen Kohlensäure im Schenkel *op* emporgehoben und endlich durch den Schenkel *qr* auf das Filter des Trichters *T* geführt. Von hier gelangte dieselbe filtrirt in die Flasche *B*, wo sie durch die kohlensaure Kalkerde sogleich ihres Säureüberschusses beraubt wurde. Sobald die Flüssigkeit aus *A* nach *T* übergetreten war, wurde der Kork bei *d* entfernt, der Schenkel *op* im Korke etwas nach oben bewegt, durch *cd* von Neuem ausgekochtes Wasser in den Kolben *A* gegossen und eben so wie vorher verfahren. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurde der Kolben *A* vollständig von der metallischen Auflösung befreit und dieselbe nach *B* übergeführt, ohne auf dem ganzen Wege mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen zu sein. War Eisenoxyd in derselben enthalten, so musste dasselbe durch die überschüssige kohlensaure Kalkerde in *B* sogleich abgeschieden werden. — Sobald aber der Versuch von Anfang an mit Vorsicht und Sorgfalt ausgeführt worden war, zeigten sich in der Flasche *B* kaum bemerkbare Spuren von braunen Flocken, — zu unbedeutend, als dass daraus auf einen wirklichen Gehalt an Eisenoxyd im Wolfram hätte geschlossen werden können.

Wenn nun aus den von mir angestellten Versuchen hervorgeht, dass der Wolfram, sowohl wenn er in der Kälte, als bei einer gelinden Digestionswärme, als endlich, wenn er unter Kochen bis zur völligen Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, stets nur Eisenoxydul an diese abgiebt, so glaube ich hieraus schliessen zu dürfen, dass auch nur Eisenoxydul in demselben präexistirt.

Dass Margueritte, als er Wolframsäurehydrat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischte und dem Gemisch Ammoniakflüssigkeit zusetzte, nicht wolframsaures Eisenoxydul, sondern einen blauen Niederschlag erhielt, den er als eine Verbindung von Eisenoxyd mit blauem Wolframoxyd betrachtete, beweist durchaus nicht, dass wolframsaures Eisenoxydul überhaupt nicht existirt; höchstens geht daraus hervor, dass die Wolframsäure eine zu schwache Säure ist, um allein eine so starke Säure wie die Schwefelsäure aus ihren Salzen austreiben zu können. Vermischt man die Lösung eines neutralen wolframsauren Alkalis mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so scheidet sich sogleich wolframsaures Eisenoxydul in Form eines hellbraunen Niederschlages ab, dessen Eigenschaften schon von Anthon näher studirt worden sind. Es ist folglich auch kein Grund vorhanden, das Glied „xFeO" aus den Formeln für die Zusammensetzung des Wolframs zu streichen, wie Margueritte es gethan hat.

Da nun aber kein Grund vorhanden ist, das Mangan auf einer anderen Oxydationsstufe anzunehmen, als das Eisen und da ausserdem neben den Oxydulen dieser Metalle, wie das aus allen genauen Analysen hervorgeht, nur Wolframsäure im Wolfram enthalten sein kann, so glaube ich, dass die frühere Ansicht (von Berzelius und Ebelmen) über die chemische Constitution dieses Minerals beizubehalten und dasselbe als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul zu betrachten sei. — Dass künstlich bereitetes wolframsaures Eisenoxydul von hellbrauner, das entsprechende Mangansalz gar von weisser Farbe ist, beweist Nichts gegen diese Ansicht, indem es, wie auch Schaffgotsch ganz richtig bemerkt, trüglich ist, die Farbe einer Verbindung aus ihrer Zusammensetzung ableiten zu wollen. Der Nontronit z. B., ein wasserhaltiges Eisenoxyd-Silikat ($\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\Al_2O_3\end{matrix}\right\}2SiO_3 + 6HO$), zeigt häufig eine hell zeisiggrüne Farbe, der man für gewöhnlich nur bei den Eisenoxydulsalzen zu begegnen pflegt.

Abgesehen von den direkten Beweisen, welche für unsere Ansicht beigebracht worden sind, scheint mir endlich der Umstand günstig für dieselbe zu sprechen, dass in verschiedenen *Wolframen* ein kleiner Gehalt an Kalkerde und Magnesia nach-

gewiesen worden ist, der sehr wahrscheinlich als zur Zusammensetzung des Minerals gehörig betrachtet werden muss. Das Auftreten dieser Basen neben Eisen- und Manganoxyd würde viel Befremdliches haben, während es neben dem isomorphen Eisen- und Manganoxydul sehr natürlich erscheint.

Ich betrachte also als allgemeines Schema für die Zusammensetzung des Wolframs die Formel:

$$RO, WO_3.$$

XXXVIII.

Ueber den Stickstoffgehalt des Roheisens und des Stahls.

Von

R. F. Marchand.

Bei der Darstellung des Gusseisens aus den Erzen finden eine Menge von Bedingungen statt, welche es möglich machen, dass das Eisen sich nicht allein mit der Kohle, sondern zugleich mit einer gewissen Menge von Stickstoff vereinige. Alle Brennmaterialien, welche hier angewendet werden, enthalten oft einige Procente oder doch einen bedeutenden Bruchtheil eines Procents Stickstoff; die durch das Gebläse zugeführte Luft bringt eine ausserordentlich grosse Quantität davon in den Ofen, so dass es nicht überraschen kann, ein ziemlich bedeutendes Gewicht von Stickstoffverbindungen als Nebenprodukt sich bilden zu sehen. Ammoniak und Cyan sind die häufigen Bestandtheile entweder der Gichtgase oder anderer Ausscheidungen, welche der Hohofen in den verschiedenen Regionen darbietet. Diese Stoffe werden freilich meistens gebildet in einer Region des Ofens, in dem das Eisen, wenn auch z. Th. bereits reducirt, dennoch nicht geeignet ist, Verbindungen einzugehen. Das Gusseisen bildet sich als solches erst vor der Form, jedoch hier mit der stickstoffhaltigen Kohle in innige Berührung tretend, und umgeben von einer Atmosphäre gasförmigen Stickstoffgases, das vielleicht bereits hier, durch Gegenwart der alka-

lischen Bestandtheile der Aschen und Zuschläge, und der Koh in Cyan z. Th. hat übergehen können. Es hatte daher die V stellung, dass das Gusseisen vielleicht einen wesentlichen Stick stoff- oder Kohlenstickstoffgehalt, als Cyan, Paracyan, Mellon u. s. enthalte, nichts Unwahrscheinliches, wie denn auch beim St der Umstand, dass derselbe besonders gut durch Einwirku von thierischer Kohle auf Eisen entsteht, eine solche Verm thung, dass auch hier ein Stickstoffgehalt wirksam sein kön sehr nahe lag.

Die merkwürdige Verbindung, die früher für metallisc Titan gehalten wurde, und die Wöhler als eine Vereinig von Cyantitan mit Titanstickstoff erkannte, machte es no wahrscheinlicher, dass das Gusseisen gleichfalls eine Stickst verbindung enthielte; und diese Vermuthung, bereits früher und wieder ausgesprochen, würde nun von Neuem wiederhol.

Bereits vor längerer Zeit hatte Schafhäutl ganz entsch den einen Stickstoffgehalt im Roheisen und Stahl angegeb auch die Methode beschrieben, durch die er denselben bestim hatte, ohne die speciellen Versuche mitzutheilen*). Schaf häutl benutzte die Dumas'sche Methode um den Sticks gasförmig zu entwickeln, und, wo die Quantität zu gering um mit Sicherheit gemessen werden zu können, die Umwa lung des Stickstoffs in Ammoniak mittels Zusammenschmel der stickstoffhaltigen Substanz mit einem Gemenge von K und Baryterdehydrat; das gebildete Ammoniak wurde als Pla salmiak gewogen**) In einer später veröffentlichen Arb dem Artikel *Stahl* in Prechtl's Encyclopädie Bd. XV, S. 36 theilt Schafhäutl die Zahlenverhältnisse mit, welche er den Stahl- und Eisenanalysen aufgefunden; auch hier sind d Versuche nicht im Detail angegeben. Er fand:

Im schmiedbaren Roheisen	0,532 %	Stickstoff
Im kleinluckigen Roheisen	0,927 %	„
Im grossluckigen Roheisen	0,749 %	„
Im Spiegeleisen	1,200 %	„
Im Beinhauer'schen Rasirmesser	0,532 %	„
Im blumigen Roheisen mit Stahlgaare	0,5842 %	„

*) Dies. Journ. XIX, 409.

**) Schafhäutl beschrieb diese Methode bereits ein Jahr früher als Will und Varrentrapp die ihrige.

Beim Auflösen des „Stahls und anderen weissen Roheisens“ Chlorwasserstoffsäure bleibt, wie er sagt, ein schwarzbrauner, ckiger Rückstand, der in freier Luft erhitzt, glimmt, unter itwickelung von Kohlensäure und Stickstoff fortbrennt, während Eisenoxyd zurücklässt.

Eine Beimischung von einem halben bis einem Procent ickstoff im Eisen ist so bedeutend, dass es sonderbar erheinen musste, sie so lange übersehen zu haben, trotzdem ss Schafhäutl darauf aufmerksam gemacht und die Mittel gegeben hatte, sie mit Sicherheit zu entdecken. Konnte man lessen im Titan des Hohofens über 18% Stickstoff übersehen, war dieser Fehler beim Eisen nicht so sehr überraschend.

Die Versuche, die ich über diesen Gegenstand bereits vor ihreren Monaten angestellt habe, noch ehe Wöhler's wichtige itdeckung bekannt wurde, sind folgende: sie sind zum grossen ieil mit demselben Erfolge wiederholt worden, nachdem das tan als stickstoffhaltig erkannt worden war.

Das Reagens, welche Lassaigne vorgeschlagen hat, um ie kohlehaltende Substanz auf Stickstoff zu prüfen, indem in sie mit Kalium oder Natrium mengt und glüht, ist ohne veifel als qualitatives das allerempfindlichste. Ich mengte shalb feingepulvertes Gusseisen mit Kalium, glühte die Mihung in einem Reagenzglase, zog den Rückstand mit Wasser s, setzte zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Lösung von schwefsaurem Eisenoxydul mit Oxyd, und fügte Chlorwasserstoffsäure nzu. Es bildete sich *ein sehr reichlicher Niederschlag von erlinerblau.* Gegen dreissig verschiedene Sorten Gusseisen urden auf diese Weise behandelt, keine einzige zeigte nicht ese angegebene Reaktion. In noch höherem Masse fand sie i Stahlpulver statt, während sie bei weichem Eisen niemals itschieden zu Stande kam. Ein Gemenge von Kohle und inem Eisen gab mit Kalium geglüht, gleichfalls kein Cyan, ich wenn die Mischung äusserst innig war, z. B. Eisen, welies im verschlossenen Gefäss durch Glühen von bernsteinsauim oder benzoësaurem Eisenoxyde erhalten worden war. Nur nmal, bei Anwendung des Rückstands von oxalsaurem Eisenrydul erhielt ich sehr schwache Andeutungen von Berlinerblau.

Wendet man einen Ueberschuss von Kalium an, so verindert dieser mit Gusseisen geglüht gleichfalls die Bildung von

Cyan vollständig, so dass man zum Gelingen des Versuchs am besten einen grossen Ueberschuss reinen Eisenpulvers nimmt, und dieses im Reagenzglas mit kleinen Kaliumstückchen mengt. Eben so kommt die Cyanbildung nicht zu Stande, wenn das Gemenge an offner Luft geglüht wird, die Umwandlung des Kaliums in Kali geht dann zu schleunig vor sich, und dieses ist selbst bei starker Glühhitze nicht wirksam, vielleicht erst wieder bei eintretender Weissglühhitze, in der es durch das Eisen in Kalium wieder zurückgeführt wird.

Wurde der Rückstand von der Reaktion, noch unzerlegtes und ungelöstes Eisenpulver (es bildet sich natürlich Cyaneisenkalium), mit Wasser völlig ausgewaschen, schnell getrocknet und von neuem mit Kalium geglüht, so fand von neuem Berlinerblaubildung statt, und diess konnte ausserordentlich lange fortgesetzt werden, so dass ich bei 8 Grammen Eisenpulver nicht die Reaktion erschöpfen konnte.

Diese bedeutende Menge des erzeugten Cyaneisens liess vermuthen, dass die Quelle des Stickstoffgehalts desselben nicht sowohl in dem Eisen, als vielmehr in der atmosphärischen Luft zu suchen sein möchte, deren Stickstoff z. Th. während der Reaktion absorbirt wurde. Der Versuch wurde daher in einer Atmosphäre von Wasserstoff und von Kohlensäure wiederholt.

Ein Reagenzglas mit starken Wandungen, auf dessen Boden sich das Gemisch aus Kalium und Gusseisen befand, wurde mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch den zwei Röhren gingen, deren eine bis auf den Boden des Glases reichte, während die andere dicht unter dem Korke endete. Die Kohlensäure wurde von dem Boden aus, der Wasserstoff von oben aus durch das Glas geleitet, und so sehr leicht die atmosphärische Luft mit ihrem Stickstoffgehalt vollkommen verdrängt. War dies geschehen, so wurde das Glas wie früher auf das heftigste erhitzt, ohne dass ein Gasstrom durch die Röhre ging und der Rückstand nach dem Erkalten ganz wie oben angeführt behandelt. Bestand die Atmosphäre aus Kohlensäure, so trat eine sehr lebhafte Zerlegung ein, und es musste Kohlensäure im schwachen Strome zugeführt werden, um keine Luft eindringen zu lassen. Es fand in den 18 Versuchen, die ich auf diese Weise mit einigen der früher geprüften Eisensorten anstellte, niemals eine sofortige Bildung und Abscheidung

von Berlinerblau statt, und nur erst nach 5—6 Tagen hatte sich auf dem Boden der Gefässe eine sehr schwache, oft sehr zweifelhafte Andeutung eines blauen Niederschlags gezeigt.

Wie vielfach der Versuch auch abgeändert wurde, in Betreff der Eisen- oder Stahl-Sorte, der Menge des Kaliums, des Grades der Glühung, das Resultat blieb immer dasselbe negative. Wenn es nun auch wenig wahrscheinlich war, dass die Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure der Reaktion hinderlich sein sollte, wenn sie aus einem Stickstoffgehalt des Gusseisens stammte, so machte ich doch den Versuch mit etwas thierischer Kohle und Kalium in beiden Gasarten und jedesmal war eine reichliche Cyanbildung die Folge. Um eine wirklich stattfindende Stickstoffabsorption durch das Gemenge von Eisen und Kalium nachzuweisen, wurde dasselbe in einer Glasröhre erhitzt, während zuerst Wasserstoff darüber fortgeleitet wurde; hierdurch entfernte man alle Feuchtigkeit, welche das schon gebildete Kalihydrat enthielt, und das anhängende Steinöl. Diess muss mit grosser Sorgfalt geschehen. Nach dem Erkalten wurde der Wasserstoff durch reinen Stickstoff ersetzt, der Apparat geschlossen, so dass man eine Gasvolumen-Veränderung, die etwa statt finden würde, wakrnehmen konnte. Das Gemenge wurde nun in der Stickstoffatmosphäre geglüht. Nach dem Erkalten war der Stickstoff verschwunden. Bei zwei Versuchen, welche nicht dies Resultat gaben, überzeugte ich mich, dass Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, letzteres aus dem Steinöl, gebildet worden war; es hatte die erste Erhitzung im Wasserstoffstrome nicht hinreichend stattgefunden.

Die Versuche machten einen Stickstoffgehalt des Eisens höchst unwahrscheinlich; dennoch schien es nöthig, die Verfahrungsarten, welche Schafhäutl angewendet hat, und auf die er seine so entschiedenen Angaben stützt, ebenfalls in Anwendung zu bringen.

Es wurden 10 Grm. feingefeiltes Gusseisen aus der Hütte des Hrn. Hausmann zu Rottleberode*) mit 100 Grm. frisch

*) Die Hütten von Rottleberode am Unterharze, welche vorzüglich schönes Guss- und Schmiedeeisen liefern, sind dadurch merkwürdig, dass sie zu den so seltenen gehören, in denen man im Hohofen Bildung künstlichen Feldspaths beobachtet hat; von Eisenhohöfen, so viel ich weiss, der einzig bekannte Fall.

ausgeglühtem Kupferoxyde innig gemengt, und ganz auf dieselbe Weise behandelt, wie eine organische Substanz, deren Stickstoffgehalt man bestimmen will. Um die atmosphärische Luft zu verdrängen wurde am hintern Ende Kohlensäure aus Magnesit, der zuvor getrocknet worden war, entwickelt, man hat dabei den Vortheil, kein Wasser in dem Verbrennungsrohre zu erhalten. Ebenso wurde das Gemisch von Kupferoxyd und Eisen wohl getrocknet angewendet, so dass sich überhaupt kaum Spuren von Wasser in dem Entbindungsrohre zeigten. Vor das Gemenge wurde eine Schicht Kupferoxyd von 6—7 Zollen gelegt, und das Auspumpen der Röhre und Füllen mit Kohlensäure zehn- bis zwölfmal wiederholt*). Es entwickelten sich kleine Mengen von Stickstoff, die im feuchten Zustand gemessen bei 15° C. 1,75 C. C. betrugen. Da sich leicht etwas Kohlenoxydgas hätten bilden können, oder durch doch noch anhängende Feuchtigkeit etwas Wasserzersetzung stattfinden, so ward das Gas auf das sorgfältigste untersucht; es konnte indessen durch Mischung mit Sauerstoff und Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens nicht vermindert werden; auch nicht, als es mit dem gleichen Volumen Knallgas gemengt der Detonation unterworfen wurde.

---

*) Herr Mulder hat in einer Ahandlung *over de wijze van Stikstofbepaling van Dumas, in Scheikundige onderzoekingen Deel IV, 372* und Nachtrag dazu *Deel V, 277.* die Methode, welche Dumas anwendet, und die fast übereinstimmend ist mit der, welche gewöhnlich in dem Hallischen und dem Leipziger Laboratorium benutzt wird, einer Kritik unterworfen. Er findet, dass diese Methode zuviel Stickstoff liefert, und zwar selbst bei sehr gut geleiteten Analysen, indem bei der Zersetzung des wasserhaltigen kohlensauren Bleioxyds oder sauren kohlensauren Natrons nach beendigter Verbrennung etwas Wasserdampf durch unverbrannt gebliebene Kohle bei der heftigen Glühhitze in Kohlenoxydgas umgewandelt werde. Dieses brennbare Gas mische sich dann dem Stickgase bei. Bei den zahlreichen Versuchen, welche Erdmann und ich angestellt haben, und bei denen wir die Reinheit des Stickstoffs sorgfältig geprüft haben, ist uns eine solche Verunreinigung nur höchst selten vorgekommen. Fürchtet man sie, so muss man sehr fein vertheiltes Kupferoxyd und innige Mischnng anwenden; die Benutzung des Magnesits zur Entwickelung der Kohlensäure ist ausserdem sehr zu empfehlen. Er ist sehr wohlfeil, dicht und giebt ohne Wasser zu entwickeln die grösste Menge von Kohlensäure bei schwacher Glühhitze. Uebrigens zeigen unsere Analysen, Journ. B. XIV, XXXVI, XXXVIII, völligste Uebereinstimmung mit der Theorie.

Als ein Ueberschuss von Wasserstoff zu dem mit Sauerstoff gemengten Gase gebracht worden war, so verschwand beim Verbrennen der hinzugesetzte Sauerstoff, ohne das ursprüngliche Gasvolumen zu vermindern. Das Gas war unzweifelhaft Stickstoff. Auf 0° und 760mm Druck zurückgeführt, waren es 1,5 C. C. oder fast 2 Milligramm (1,89mgr.) Rührte der Stickstoff aus dem Eisen her, so enthielt diess in 10 Grm. davon 2 Milligramm, also in 100 Theilen 0,02. Diese Quantität ist nun zwanzigmal geringer, als sie Schafhäutl gefunden hatte, bei den Sorten Eisen die ihm die geringste Quantität lieferten.

Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, das die kleine Menge Stickstoff aus dem Apparate, dem Quecksilber, der Kalilauge etc. stammte, daher die Versuche mit aller Sorgfalt wiederholt und abgeändert wurden; es war aber auch möglich, dass das Eisen mit dem Stickstoff eine Verbindung liefere, die dem Gusseisen beigemischt sein konnte, welche nur höchst schwierig und vielleicht durch glühendes Kupferoxyd zum kleinsten Theile zersetzt werden möchte. Letzteres war wenig wahrscheinlich, da ein Gemenge von Gusseisen mit Kupferoxyd, in welchem letzteres nicht sehr vorherrscht, sich beim Erhitzen entzündet, und unter heftigster Gasentwickelung mit lebhaftester Feuererscheinung fortbrennt.

Rührte der Stickstoffgehalt aus dem Gusseisen her, und war er vielleicht nicht die ganze darin enthaltene Menge, so konnte möglicher Weise der aus dem Gusseisen herauskrystallisirte Graphit ebenfalls Stickstoff einschliessen. Bei unserer Untersuchung über die Zusammensetzung der Kohlensäure, fanden wir, Erdmann und ich*), dass der künstliche Graphit fast genau dieselbe Menge Kohlensäure bei der Verbrennung liefert, wie der natürliche und wie der Diamant. War in dem künstlichen Graphit Stickstoff enthalten, so konnte die Zusammensetzung der Kohlensäure möglicherweise falsch gefunden worden sein; obwohl es wenig Wahrscheinlichkeit hatte, dass der Stickstoff nicht hätte bei der Reinigung, dem Schmelzen mit Kali, ausgetrieben werden sollen.

Bei der Prüfung von drei verschiedenen Sorten künstlichen Graphits, jedesmal etwa 5 Grammen, mit Kalium, wurde

*) Dies Journ. XXIII, 171.

auch nicht die allergeringste Bildung von Cyan wahrgenommen. Eben so wenig wurde davon die kleinste Spur mit natürlichem Graphit erhalten, und zwar ohne vorherige Reinigung, so dass hiermit jener mögliche Einwand gegen die Richtigkeit des Kohlenstoffäquivalentes, wie wir es, mit Dumas übereinstimmend festzustellen suchten, fortfällt.

Den natürlichen Graphit benutzte ich, um über den vermuthlichen Beobachtungsfehler bei jener Stickstoffbestimmung Aufschluss zu erhalten. Es wurden 5 Grammen davon mit ebensoviel Kupferoxyd gemengt, wie bei jenem Gusseisen angewendet worden war; die Anordnung des ganzen Apparates war möglichst genau eine gleiche. Es wurden in der That einige Blasen eines nicht absorbirten Gases über der Kalilauge aufgefangen, sie betrugen etwa 0,3 C. C. entsprechend ungefähr 0,3 Milligrammen welche, wenn sie bei dem Versuche mit dem Eisen gleichfalls als fremdartig zu betrachten sind, von den 1,89 Milligrammen abgezogen werden müssen, so dass demnach in 100000 Theilen Gusseisen 15 Theile Stickstoff gefunden sein würden.

War in dem Gusseisen Stickstoff enthalten, so konnte man glauben, dass sich derselbe in dem kohligen Rückstande beim Auflösen des Eisens in Chlorwasserstoffsäure concentriren würde. Schafhäutl giebt diess bestimmt und sogar vom weissen Eisen an. Es wurden nun 44 Grammen Gusseisen aus der Rothenburger Giesserei, in welcher Englisches Eisen vergossen wurde, in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Es war ein schönes graues Eisen. Es blieb ein Rückstand, der bei 150° getrocknet 4,008 Grm. wog. Er enthielt hauptsächlich Kohle und Silicate. Die ganze Menge wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und 3,5 C. C. feuchter Stickstoff bei 8° und 742mm B. erhalten. Diess beträgt dem Gewichte nach, wenn wir noch 0,3 C. C. abziehn, 38 Milligramme. Diess würde auf 100000 Th. Gusseisen 9 Th. Stickstoff ausmachen. Möglicher Weise war in die Auflösung oder in die entwickelten Gase Stickstoff übergegangen. Bei weissem Roheisen war der Erfolg noch weniger mit Schafhäutls Angaben übereinstimmend. Es wurden 60 Grammen weisses, mit $\frac{4}{5}$ Coke und $\frac{1}{5}$ Holzkohlen erblasenen weissen Roheisens in Chlorwasserstoffsäure gelöst; der lufttrockne Rückstand wog 0,895 Grm. Durch Erhitzung bis auf etwa 400°, wobei Wasser und sehr viel stinkendes Oel fortgetrieben wurden, blieben

0,696 Grm. zurück, welche ein ganz weisses Ansehn hatten. Die Masse wurde mit Soda aufgeschlossen, nachdem sie durch Kali von der löslichen Kieselsäure befreit worden war, und folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

76,72	Kieselsäure
17,96	Eisenoxydul
1,96	Manganoxyd
0,20	Thonerde
0,12	Kalkerde
97,06.	

Der Verlust bestand in einer Spur von Kohle und einigen Antheilen an Alkalien. Stickstoff in dieser Substanz zu suchen schien mir überflüssig. Ein Theil der Kieselsäure kann durch Kali, nahe zum siebenten Theile ausgezogen werden; so scheint also der Rückstand aus freier Kieselsäure, wahrscheinlich aus zerlegtem Eisenoxydulsilicat, und eingeschlossener Schlacke (R_2O_3, $2SiO_3$) zu bestehen.

Bei mehreren Versuchen, das Gusseisen und Stahl mit dem Kupferoxyde zu verbrennen, kam ich zu demselben Resultate, wie die obigen; die höchsten Mengen Stickstoff, die ich erhielt, waren auf 100000 Theilen 18 Th. Einmal, wo 33 Grm. Eisen angewendet worden waren, die 10 C. C. Gas geliefert hatten, war dasselbe kohlenoxydhaltig gefunden worden. Es konnte nicht die hinreichende Menge Kupferoxyd benutzt werden, da sonst die Verbrennungsröhre eine sehr unbequeme Länge erhalten haben würde.

Da möglicher Weise, wie bereits erwähnt wurde, die stickstoffhaltige Verbindung, der Zersetzung durch Kupferoxyd wiederstehn konnte, so wendete ich das zweite Verfahren von Schafhäutl an, die Zerlegung durch Alkalien. Ich mischte etwa 10 Grm. Eisen mit 60 Grm. Natronkalk und untersuchte auf die gewöhnliche Weise, ob sich Ammoniak erzeugt hatte.

Handelt es sich darum mit Hülfe dieses vortrefflichen Verfahrens Spuren von Stickstoff zu entdecken, so ist die allergrösste Vorsicht nöthig, und die Vernachlässigung einer Anzahl von Control-Versuchen ist ohne Zweifel die Ursache von mehrfachen Fehlern gewesen. Fresenius hat bereits darauf aufmerksam gemacht, wie die zur Bestimmung des Ammoniaks angewendeten Reagentien so oft bereits Ammoniak enthielten und dass sich aus nicht ganz reinem Natronkalk Ammoniak bei Glü-

hen mit kohlenstoffhaltigen und wasserstoffreichern Körpern bilden könne, hat zur Genüge der durch Hrn. Reiset angeregte Streit dargethan. Ich bereitete mir daher ganz frische Chlorwasserstoffsäure, wendete nur frisch destillirtes Wasser und Platinchlorid in sehr vielem, alkoholhaltigem Aether gelöst an. Die Reagentien wurden mit grösster Sorgfalt verschlossen aufbewahrt.

Dennoch lieferte eine gewisse Menge dieser Reagentien, wie sie bei den späteren Versuchen angewendet wurden, soviel Platinsalmiak, dass er beim Glühen 0,0006 Grm. Platin hinterliess. Mit 60 Grm. des Natronkalkes der zu allen nachfolgenden Versuchen aus einer und derselben Bereitung stammte, wurden in drei verschiedenen Versuchen 2 Grm. Zucker, 3 Grm. Hohofengraphit, 5 Grm. natürlicher Graphit gemengt, und geglüht; es wurden dabei sehr nahe übereinstimmend etwa 5 Milligramm Platin gewonnen, welche also, bei denselben Quantitäten der angewendeten Reagentien, den constanten Beobachtungsfehler ausmachten. Während des Abdampfens konnte keine Ammoniakaufnahme stattgefunden haben. Nach diesen Vorversuchen schien es nothwendig, sich zu versichern, dass die Gegenwart des Eisens auch nicht die Erzeugung des Ammoniaks hindere, denn es konnte leicht, wenn sich auch das Ammoniak erzeugt hatte, dasselbe durch Eisen oder Eisenoxyd wenn auch bei Gegenwart starker Alkalien zerlegt werden.

Um dem Einfluss des Eisens hierauf kennen zu lernen, wurden 6 Grm. Rothenburger Eisen mit 0,200 Grm. Harnsäure und 60 Grm. Natronkalk innig gemengt, und auf gewöhnliche Weise die Stickstoffbestimmung ausgeführt. Es wurden dabei 0,470 Grm. Platin erhalten, genau dem Stickstoffgehalt der Harnsäure entsprechend, nämlich 33,37%. Es folgte aus diesem Versuche, dass das Eisen nicht hindere, aber auch keine wesentliche Menge Stickstoff enthalten könne.

Von demselben Rothenburger Eisen wurden abermals 6 Grm. feingepulvert angewendet*); bei denselben Verhältnissen wie bei

*) Das Eisen oxydirt sich auf Kosten des Wassers, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoff im reichlichsten Masse entweichen; sie haben einen äusserst starken Geruch nach Naphthalin und ähnlichen Verbindungen.

den Probeversuchen wurden 0,0055 Grm. Platin mehr erhalten, entsprechend 0,00078 Grm. N. oder 0,013$\frac{0}{0}$.

11 Grammen Rottleberoder schönes graues Roheisen lieferten einen Ueberschuss von 0,006 Grm. Platin 0,000852 Grm. N. oder 0,008$\frac{0}{0}$.

7,7 Grammen Malapaner krystallisirtes graues Roheisen gaben gleichfalls einen Ueberschuss von 0,006 Grm. Platin, entsprechend 0,000852 Grm. N. oder 0,011$\frac{0}{0}$.

Diese nahe Uebereinstimmung bei diesen drei, in verschiedenen Quantitäten angewendeten verschiedenen Eisensorten machte es nicht unwahrscheinlich, dass das Eisen hier gar keinen Antheil an der Ammoniakbildung nähme, sondern nur als diese Entwickelung begünstigend auftrete, daher selbst bei wechselnden Mengen, gleiche Mengen Ammoniak aus derselben Quantität.

Diese Uebereinstimmung ist indessen nur zufällig, wie man sogleich aus folgenden Versuchen ersehen kann:

12 Grm. Rottleberoder Eisen gaben 0,0076 Grm. Platin oder 0,0011 N., entsprechend 0,009$\frac{0}{0}$.

12 Grm. eines andern Stückes gaben freilich nur 0,0026 Grm. Platin, oder 0,000369 Grm. N. oder 0,003$\frac{0}{0}$.

10,560 Grm. feine Spähne einer guten englischen Feile gaben 0,011 Grm. Platin oder 0,00156 N., entsprechend 0,014$\frac{0}{0}$.

Von derselben Feile wurden 120 Grm. in heisser Chlorwasserstoffsäure gelöst; der Rückstand 0,287 Grm. betragend und meist aus kieselsauren Erden, mit Kohle gemengt bestehend, gab 0,0053 Grm. Platin entsprechend 0,00047 N.

Es konnte also ein etwaiger Stickstoffgehalt des Stahls keineswegs in diesem Rückstande concentrirt sein.

Ausser den hier angeführten Versuchen erhielt ich bei 6 andern Versuchen, mit schwedischem, englischem und Mägdesprunger Roheisen ganz dieselben Resultate. Der *mögliche* Stickstoffgehalt überstieg nie die Zahl von 0,015$\frac{0}{0}$.

Endlich untersuchte ich eine Eisensau aus dem Kupferhohofen von Sangerhausen. Spec. Gew. 7,369. Ihr Kohlenstoffgehalt betrug nahe 1$\frac{0}{0}$ (0,95), denn 2,889 Grm. gaben mit Kupfer-

oxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,1010 Grm. Kohlensäure. Sie enthielt eine sehr bedeutende Menge Molybdän. 4 Grm. davon gaben mit Natronkalk geglüht 0,012 Grm. Platin entsprechend 0,0018 N.

oder 0,045 $\frac{0}{0}$

also eine viel grössere Menge Stickstoff, als aus dem Eisen zu erhalten war.

Aus diesen Versuchen geht, wie ich glaube, mit Sicherheit hervor, dass ein Stickstoffgehalt des Gusseisens und Stahls nicht mit vollkommener Sicherheit anzunehmen ist, mindestens erreicht derselbe aller Wahrscheinlichkeit nach nicht 0,02 $\frac{0}{0}$, und ist in den meisten Fällen jedenfalls erheblich niedriger. Ist ein Stickstoffgehalt im Eisen enthalten, so gehört derselbe offenbar eingeschlossenen fremden Stoffen an, welche eben so wenig wie eingeschlossene Schlacken zu der wesentlichen Zusammensetzung des Eisens gehören. Durch Kupferoxyd und durch Natronkalk wird das Eisen so vollkommen oxydirt, dass in beiden Fällen der ganze Stickstoffgehalt entwickelt wird.

Glüht man Eisen, welches Kohle hält, an der atmosphärischen Luft mit Kalium, so wird aus der Luft Stickstoff aufgenommen, und Cyan gebildet. Diese Reaktion ist dieselbe wie die von Thompson*) zur Bildung von Blutlaugensalz mit Hülfe des Stickstoffgehaltes der atmospärischen Luft vorgeschlagene. Sie erfordert eine so hohe Temperatur, dass das Kali dabei zu Kalium reducirt werde, eine Reaktion, die ohne Zweifel im Hohofen stattfindet und Ursache der Bildung des Cyankaliums in demselben ist. Damit die Bildung vor sich gehe, muss auch das Eisen mit Kohle chemisch verbunden sein; ist es nur damit gemengt, so wird die Reaktion nicht eingeleitet, es sei denn, dass die Temperatur so hoch sich steigere, dass sich zuerst Gusseisen bilde.

Die Angabe von Schafhäutl schien auf einem analytischen Irrthum zu beruhen, wie auch die von Buchner, der in dem

---

*) Berzelius Jahresbericht XXV, 80; s. auch Fownes ibid. XXII, 48.

Eisen von Tyrol einen Schwefelcyangehalt vermuthet*), obwohl ein Schwefelgehalt darin gewiss nichts Auffallendes hat.

XXXIX.
Ueber die Oxychlorüre des Quecksilbers.

Von
C. Roucher.

(*Ann. de chim. et de phys.* XXVII, 353.)

Das Quecksilberchlorid, das von Millon mit vollem Rechte mit dem Namen *Chlorquecksilbersäure* (*acide chlormercurique*) bezeichnet wurde, übt auf das Quecksilberoxyd einen sehr energischen Einfluss aus. Diese Einwirkung hat das Eigenthümliche, dass sie sich nur bei Gegenwart eines Lösungsmittels äussert, und dass sie je nach der Natur dieses letzteren eine verschiedene ist. Das Studium dieser Einwirkung lehrt uns die Rolle, die ein Auflösungsmittel bei der chemischen Einwirkung spielt, genau schätzen, und ist deshalb von besonderem Interesse.

Die in nachstehender Abhandlung niedergelegten Thatsachen beziehen sich auf die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das Quecksilberoxyd 1) bei Gegenwart von Wasser, 2) bei Gegenwart von Alkohol, und zerfallen in zwei Ordnungen, je nachdem die neuen Körper durch die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf die gelbe oder auf die rothe Modification der Quecksilbersäure entstanden sind.

I. *Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser.*

A. Rothes Quecksilberoxyd.

1. Einwirkung in der Wärme. Ich machte schon im Jahre 1844 das Resultat dieser Einwirkung bekannt. Inmitten der zahlreichen und verwickelten Produkte, die sich unter die-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXIII, 215.

sen Umständen bilden, war es möglich, zwei davon zu unterscheiden. Das eine derselben konnte durch seine Löslichkeit in Wasser und schwache Veränderlichkeit in Alkohol von den zu gleicher Zeit mit gebildeten, fast unlöslichen chlorquecksilbersauren Salzen und dem aus der siedenden Lösung abgeschiedenen Quecksilberchlorid getrennt werden.

Dieses gelbweisse, krystallinische chlorquecksilbersaure Salz wird durch die Formel:

$$2HgCl, HgO$$

ausgedrückt. Seine Form ist die eines schiefen Prismas mit rhombischer Basis. Das andere Produkt ist ein schwarzer, in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper, der zuerst von Thaulow als das Resultat der Einwirkung von wässrigem Chlor auf rothes Quecksilberoxyd beschrieben worden ist. Es ist dies basisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd:

$$HgCl, 2HgO$$

das sich stets bildet, wenn man Quecksilberoxyd mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung sieden lässt.

Einwirkung in der Kälte. In der Kälte ist die Einwirkung einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd eben so schnell und geht eben so vollständig vor sich als bei erhöhter Temperatur. Wenn man die Lösung mit überschüssigem Oxyd schüttelt und die Flüssigkeit unmittelbar darauf filtrirt, so findet man, dass derselben das Quecksilberoxyd fast vollständig entzogen worden ist, und dass sich in dem Filtrat nur noch unbedeutende Spuren von Metall befinden. Die Zusammensetzung des neu entstandenen Körpers ist je nach dem Verhältniss der bei dem Versuch angewendeten Körper verschieden.

Quecksilberchlorid im Ueberschuss. Wenn die Quecksilberlösung in grossem Ueberschusse vorhanden ist, in dem Verhältnisse von ungefähr 25 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. Oxyd, so wird letzteres gebräunt, und nach Verlauf von 24 Stunden ist es zu schwarzen Blättchen von basisch-chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd umgewandelt. Dieser Körper giebt bei der Analyse:

Sauerstoff	4,75	p. C.
Chlor	10,61	„

Die Berechnung erfordert:

Sauerstoff	4,55	p. C.
Chlor	10,06	„

Die erwähnte Darstellungsart ist höchst einfach und giebt stets ein genau bestimmtes Produkt.

Ausser diesem schwarzen Produkte findet man in der Flüssigkeit, die über dem Quecksilberoxyd gestanden hat, eine kleine Menge von löslichem basisch-chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd, das sich in grossen Krystallen ausscheidet, wenn man die Flüssigkeit bei niederer Temperatur sich selbst überlässt.

Rothes Quecksilberoxyd im Ueberschuss. Ist das Quecksilberoxyd im Ueberschusse vorhanden (ungefähr in dem Verhältnisse von 2—3 Theilen Quecksilberchloridlösung auf 1 Th. Oxyd), so nimmt das Oxyd an Volumen zu und wird flockig, und setzt sich nur langsam am Boden des Gefässes ab; zu gleicher Zeit wird seine Farbe heller und geht in Hellgelb über.

Wenn man die Lösung des Quecksilberchlorids öfters erneuert und das Gefäss umschüttelt, um das Zusammenhaften der Oxydtheilchen zu vermeiden, so wird es nach und nach bis zu einem gewissen Punkte gelb; von da ab verändert sich aber die Farbe beim Erneuern der Flüssigkeit nicht mehr. Auf diese Weise gelangt man zu einer vollständigen Umwandelung des Oxydes in ein zeisiggrünes sehr feines Pulver, das unter dem Mikroskop als aus schmalen rhomboidischen Schüppchen bestehend erscheint, die weit weniger voluminös als die des rothen Quecksilberoxydes, und auch viel hellgelber sind.

Durch kaltes Wasser wird dieser neue Körper nicht verändert; Kali scheidet daraus rothes Oxyd ab, das weder von Oxalsäure, noch durch eine weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid angegriffen wird. Wenn es nach längere Zeit fortgesetztem Trocknen im leeren Raume geglüht wird, so geht zuerst bei 120° eine beträchtliche Menge Wasser fort, bis endlich bei 130° alles Wasser verschwunden ist; bei höherer Temperatur entweicht Chlorid und es bleibt Oxyd zurück. Das in dieser Verbindung enthaltene Wasser, widersteht selbst dem Monate lang fortgesetzten Austrocknen über Schwefelsäure; man muss deshalb diese Verbindung als ein Hydrat betrachten.

Die Analysen dieses Produktes führen zu der Formel:

$$HgCl, 6HgO, HO.$$

Die Details dieser Analysen sind:

Bestimmung des Wassers.

	Substanz.	Wasserverlust.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	0,669	0,0075	1,121	1,13
II.	1,006	0,011	1,093	

Bestimmung des Sauerstoffs.

	Substanz.	Sauerstoffverlust.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	0,626	0,038	6,07	6,05
II.	1,083	0,068	6,28	
III.	1,061	0,067	6,31	
		Im Mittel	6,22.	

Bestimmung des Chlors.

	Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	0,383	0,0177	4,50	4,47
II.	1,035	0,047	4,54	
III.	0,602	0,0276	4,58	
IV.	0,993	0,0422	4,27	
V.	0,989	0,0395	3,89	
VI.	0,798	0,0343	4,30	
VII.	1,085	0,0496	4,52	
VIII.	1,013	0,0468	4,62	
		Im Mittel	4,30.	

Bestimmung des Quecksilbers.

	Substanz.	Quecksilber.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	1,188	1,042	87,71	88,35
II.	1,411	1,236	87,59	
		Im Mittel	87,65.	

Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid in einem Verhältnisse, das zwischen den beiden vorhergehenden steht. Wenn die Quecksilberchloridlösung sich im Vergleich zu dem Quecksilberoxyd nicht in zu grossem Ueberschusse befindet, oder wenn das Quecksilberoxyd nicht in grossem Ueberschuss bezüglich der Chloridlösung vorhanden ist, so bildet sich weder die eine noch die andere der beschriebenen zwei Verbindungen. Man erhält in diesem Falle Blättchen eines Gemenges von hellbraunen und dunkelbraunen Produkten, die mit Nadeln und schwarzen Blättchen gemengt sind, wenn das Quecksilberoxyd im grossen Ueberschusse angewendet worden war.

Diese Gemenge von braunen Blättchen, die schon in der Untersuchung Millons beschrieben worden sind, bilden

sich ferner, wenn man rothes Quecksilberoxyd, das noch nicht vollständig in chlorquecksilbersaures Hydrat umgewandelt ist, in einer Quecksilberchloridlösung sich selbst überlässt. Den folgenden Tag hat sich das Pulver in eine cohärente Masse von braunen Blättchen verwandelt. Dasselbe findet oft noch statt, wenn man das chlorquecksilbersaure Hydrat bei einer Temperatur, die über 18—20° liegt, oder mit Hülfe einer sauren Flüssigkeit darzustellen versucht.

Der Concentrationsgrad der Flüssigkeit und eine Tempeatur unter 70—80° scheinen auf die so schnell wechselnde ;onstitution dieser Blättchen keinen merklichen Einfluss auszuben. Schwierig ist es aber, genau die seltenen Umstände zu harakterisiren, unter denen man bestimmte Produkte erhält. .us den zahlreichen, über diesen Punkt angestellten Versuchen eht aber hervor, dass die Natur des Endproduktes hauptsächch von der Menge der Quecksilberchloridlösung abhängig ist, ie man im ersten Augenblick mit Quecksilberoxyd zusammenringt. Die Erneuerung der Flüssigkeit nach diesem Augenblick :heint nur die gegenseitige Einwirkung beider Körper auf nander, fortzusetzen.

Wenn die Verhältnisse der angewendeten Substanzen ungehr dieselben sind, die sich in dem chlorquecksilbersauren uecksilberoxydhydrat befinden, wenn man also auf 19 Grm. uecksilberoxyd ungefähr 30—40 Kubikcentimeter der Flüssigit anwendet, die man öfters erneuert, indem man die Flüssigit, die mit dem Oxyd in Berührung gewesen war, abgiesst, erhält man sehr häufig ein hellbraunes Produkt, in welchem ırch das Mikroskop keine Spur von freiem Oxyde zu entcken ist. Diese Verbindung, die von zwei verschiedenen arstellungen herrührte, gab folgende analytische Resultate:

Bestimmung des Sauerstoffs.

		Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
rste Darstellung	I.	0,489	0,030	6,13
	II.	0,944	0,059	6,25
weite Darstellung		1,218	0,073	5,99
			In Mittel	6,12.

Bestimmung des Chlors.

		Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.
Erste Darstellung	I.	0,620	0,028	4,51
	II.	0,867	0,038	4,38
Zweite Darstellung	I	1,262	0,060	4,76
	II.	1,112	0,054	4,86
	III.	0,371	0,0177	4,76
			Im Mittel	4,65.

Bestimmung des Quecksilbers.

		Substanz.	Quecksilber.	In 100 Theilen.
Erste Darstellung	I.	1,729	1,540	89,67
	II.	1,877	1,652	88,50
	III	2,668	2,361	88,50
			Im Mittel	88,69.

Die Formel

$$HgCl, 6HgO$$

erfordert:

Sauerstoff	6,13
Chlor	4,52
Quecksilber	89,35
	100,00.

Dieser Körper ist demnach wasserfreies chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, das sich unter denselben Umständen als das Hydrat, aber durch die Einwirkung von der fast doppelten Menge des Quecksilberchlorids, im ersten Augenblicke der Berührung und bei einer um einige Grade höheren Temperatur bildet. Kali scheidet daraus Quecksilberoxyd ab.

Wendet man 60—80 Kubikcentimeter Lösung auf 10 Grm. Oxyd an, welche Körper man nur während der ersten Stunde der Berührung unter einander schüttelt, so bräunt sich das Oxyd und in weniger als 24 Stunden hat es sich in eine dunkelbraune Krystallmasse verwandelt, die constante Zusammensetzung hat, und stets 5,65 p. C. Sauerstoff enthält. Dieser Körper ist das von Bayen entdeckte vierbasisch-chlorquecksilbersaure Quecksilberoxyd (*chlormercurate quadrimercurique*), welchem Millon die Formel

$$HgCl, 4HgO$$

gab.

Es kam einmal vor, dass dieses vierbasisch-chlorquecksilbersaure Salz, sich in einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Quecksilberlösung, unter der sehr hellbraunen, mu-

sirgoldähnlichen Modification gebildet hatte. Es konnte aber auf diese Weise nicht wieder erzeugt werden.

Ueberschüssiges Quecksilberchlorid und überschüssiges Quecksilberoxyd unter dem Einfluss von starkem und anhaltendem Reiben. Wenn man 25—30 Grm. rothes Quecksilberoxyd in einem Mörser anhaltend und sorgfältig reibt und auf dasselbe während des Reibens unter häufiger Erneuerung der Flüssigkeit 15—20 Kubikcentimeter der Queksilberlösung giesst, so bemerkt man, dass das Oxyd zuerst flockig und dann gelb wird, wie es bei der Darstellung des chlorquecksilbersauren Quecksilberoxydhydrats der Fall ist. In sehr kurzer Zeit aber nimmt die Masse eine Olivenfärbung an, die beim Reiben immer deutlicher hervortritt. Fährt man mit dem Reiben fort, so verschwindet alles Gelb aus dieser Olivenfärbung und alles Oxyd ist in einen pulverförmigen, feinen, sehr schwarzen, aber glanzlosen Körper umgewandelt. Zu diesem Resultat gelangt man, wenn die Flüssigkeit über dem Oxyd zehn bis zwölf Mal erneuert worden ist. Das so erhaltene Produkt ist von constanter Zusammensetzung, was man daran erkennt, dass durch neues Behandeln mit Quecksilberchloridlösung weder das Ansehn noch die Constitution verändert wird.

Wenn dieser neue Körper mit unverändertem Oxyd oder nicht umgewandeltem gelbem Produkt gemengt ist, so verändert es sich in Berührung mit Wasser und verwandelt sich in braune Blättchen, die an einander backen, wenn man das Ganze sich selbst überlässt. Die Veränderung durch Wasser geht so schnell vor sich, dass das Resultat der Darstellung schon ein andres ist, wenn man das Oxyd, das durch den ersten Zusatz der Quecksilberchloridlösung schon verändert ist, in Berührung mit der vom Quecksilber befreiten Flüssigkeit lässt. Deshalb muss das Erneuern der concentrirten Lösung in den ersten Augenblicken der Darstellung fleissig wiederholt, und das einmal gebildete Produkt schnell mit Alkohol gewaschen werden.

Unter dem Mikroskop erscheint diese Verbindung als aus kleinen, schwarzen, undurchsichtigen, ausserordentlich dünnen Krystallen bestehend. Es hält hartnäckig 2—3 Tausendstel Wasser zurück, die erst zwischen 110 und 114° entweichen. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$HgCl, 4HgO$$

ausgedrückt, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Theilen.	Theorie.
3.164	0,175	5,51	5,63

Bestimmung des Chlors.

	Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	1,524	0,0933	6,12	6,26
II.	2.320	0,1432	6,17	
III.	1,336	0,0793	5,93	
IV.	0,948	0,0585	6,17	

Kaltes Wasser scheint diese Verbindung nicht zu zersetzen, wenn sie vollkommen rein ist. Siedendes Wasser zersetzt sie vollständig, wenn man eine grosse Menge desselben anwendet. Als Rückstand bleibt reines rothes Oxyd und in Lösung befindet sich eine Verbindung, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit in hellbraunen Blättchen in reichlicher Menge absetzen. Diese Blättchen haben eben so wie der Körper, durch dessen Zersetzung sie entstanden sind, die Formel

$$HgCl, 4HgO.$$

Kali scheidet daraus gelbes Oxyd ab. Diese Blättchen sind dieselben, welche Millon durch Sieden von zwei- und dreibasisch chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd mit kohlensauren Alkalien erhalten hat. Die von diesen Blättchen abgegossene Flüssigkeit enthält überschüssiges Quecksilberchlorid in Lösung.

Diese Einwirkung des siedenden Wassers verdient alle Beachtung. In dem ersten Augenblick besteht sie darin 1) dass durch die Flüssigkeit die Moleküle des Chlorids von den Molekülen des Oxydes entfernt werden, 2) dass das überschüssige Chlorid nur auf einen Theil des durch das Sieden frei gewordenen Quecksilberoxydes einwirkt, woraus vierfach chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd 2HgCl, HgO entsteht; dass 3) sich letztere Verbindung zersetzt, in dem Masse als sich vierbasisch chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd in Folge des anfänglich ausgeschiedenen Quecksilberoxydes bildet.

Auf diese Weise wird die Entstehung dieser krystallinischen Blättchen auf Kosten eines Körpers von derselben Constitution, die Ausscheidung einer gewissen Menge Quecksilberoxydes, die nicht die sämmtliche Menge des Quecksilberchlorids, welche in

dem schwarzen Produkt enthalten war, aufnehmen kann und endlich auch die Langsamkeit erklärt, mit der die Einwirkung vor sich geht.

Die Existenz eines Produktes mit überschüssigem Quecksilberchlorid in den Mutterlaugen wird übrigens durch Concentration derselben ausser allen Zweifel gesetzt, da sich gegen das Ende derselben schwarzes zweibasisch chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd absetzt, das von der Einwirkung des zweifach-chlorquecksilbersauren Salzes auf das in Lösung gebliebene vierbasisch-chlorquecksilbersaure Quecksilberoxyd entstanden ist.

$$2(2HgCl, HgO) + 3(HgCl, 4HgO) = 7(HgCl, 2HgO)$$

Aetzkali scheidet aus dem schwarzen vierbasisch chlorquecksilbersauren Quecksilberoxyd rothes Quecksilberoxyd aus. Indem also diese Verbindung durch Wasser zersetzt wird, geht das rothe Oxyd in seine gelbe Modification über, die man in den braungelben Blättchen antrifft.

Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, ohne umzurühren. Giesst man die Quecksilberlösung auf das Oxyd, ohne die Flüssigkeit umzurühren, so schützt die obere Schicht des Oxydes die darunter liegenden Theile bis zu einem gewissen Grade vor der Einwirkung des Quecksilberchlorids; man sieht deshalb, dass sich in dem Oxyd mit der Zeit Schichten von verschiedener Natur bilden. Die obere Schicht besteht aus krystallinischem schwarzem zweibasisch-chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd, dann kommt eine dünne hellbraune Schicht von vierbasisch-chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd und darauf eine dritte dunkelbraune, fast schwarze, mit goldglänzendem Schein; diese Schicht besteht aus fest aneinander liegenden Theilchen, die in ihrem Bruche vertikale Lamellen zeigen. Unter dieser Schicht befindet sich eine vierte, hellgelbe, die höchst wahrscheinlich aus der Verbindung HgCl, 6HgO, HO besteht. Darunter endlich ist Quecksilberoxyd, dass durch die oberen Schichten vor der Einwirkung des Quecksilberchlorids geschützt worden ist. Wenn man nach Verlauf von ein bis zwei Monaten die Quecksilberlösung, die fast alles Chlorid abgegeben hat, erneuert, so erzeugen sich die nämlichen Schichten in derselben Ordnung auf Kosten des noch unveränderten rothen Oxydes. Die oben erwähnte Verbindung, welche die dritte Schicht bildet, enthält noch

einen Antheil Oxyd; bei der Bestimmung des Chlors in dieser Verbindung erhielt ich folgende Resultate:

	Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.
I.	0,418	0,023	5,73
II.	0,311	0,018	5,79
III.	1,038	0,0587	5,66
IV.	0,636	0,0346	5,44
V.	0,601	0,0316	5,26.

Die drei ersten Analysen wurden mit einem Produkt angestellt, das nicht vollständig von der anhängenden Rinde getrennt werden konnte, woraus der geringe Ueberschuss des Chlors erklärlich ist. Die beiden letzten Analysen wurden mit einem vollkommen homogenen Produkt vorgenommen.

Die gefundene Chlormenge kann nur in der Zusammensetzung, welche durch die Formel:

$$HgCl, 5HgO$$

ausgedrückt wird, vorkommen. Diese Formel erfordert 5,24 p. C. Chlor.

Es ist schwer zu entscheiden, ob dieses fünfbasisch-chlorquecksilbersaure Quecksilberoxyd eine einfache Verbindung oder eine Verbindung von

$$6HgO, HgCl \text{ mit } HgCl, 4HgO$$

ist. Es ist jedoch zu bemerken, dass ihre Erzeugung in dem obenerwähnten Falle eine begrenzte, und dass die Verbindung der Chlorquecksilbersäure mit Quecksilberoxyd direkt in dem Verhältniss von einem Aequivalent des einen auf fünf Aequivalente des andern nicht gut anzunehmen ist.

B. Gelbes Quecksilberoxyd.

1. *Einwirkung in der Wärme.* Gelbes Quecksilberoxyd wird durch die siedende Quecksilberlösung in sehr kurzer Zeit angegriffen und fast vollständig in schwarzes krystallinisches zweibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd verwandelt. Die Entstehung dieses Körpers ist von der einer unbedeutenden Menge eines schmutzigweissen Produktes begleitet. Dieses Produkt konnte weder in hinreichender Menge dargestellt, noch vollständig von dem schwarzen Produkt getrennt werden.

Wurde das Sieden nicht lange genug fortgesetzt, um das *Quecksilber*oxyd vollständig zu zersetzen, so bildet sich neben *dem schwarzen* Produkt eine geringe Menge eines sehr lebhaft

zeisiggrünen Pulvers, das vermöge seiner Leichtigkeit von dem ersteren Körper leicht durch Schlämmen getrennt werden kann. Dieses Pulver ist dreibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd

$$HgCl, 3HgO,$$

das etwas Quecksilberchlorid beigemengt enthält. Die Analyse gab 8,37 p. C. Chlor, die Theorie erfordert 7,70 p. C.

Es ist zu bemerken, dass bei dieser Einwirkung der wässigen Chloridlösung auf das gelbe Oxyd bei der Temperatur des siedenden Wassers, die eine Modification des Quecksilberoxydes in die andere übergeht. Denn das bei dieser Einwirkung entstehende normale schwarze Produkt giebt beim Behandeln mit Kali rothes Quecksilberoxyd.

2. *Einwirkung in der Kälte.* Wenn man gelbes Quecksilberoxyd mit Quecksilberchloridlösung in der Kälte behandelt, so verändert ersteres selbst nach längerer Zeit sein Aussehn nicht; nachdem es aber einige Stunden mit der Lösung in Berührung gewesen war, zeigte es sich, dass es nach dem Waschen und Trocknen eine ziemlich beträchtliche Menge von Quecksilberchlorid enthielt. Das Produkt ist je nach der Dauer der Einwirkung verschieden zusammengesetzt.

Giesst man einen grossen Ueberschuss Quecksilberlösung auf das Oxyd und erneuert man die Flüssigkeit mehreremale, so fixirt man eine Quantität Chlorid in dem Oxyd, welche sechs Aequivalenten des ersteren auf ein Aequivalent des letzteren entspricht:

$$HgCl, 6HgO.$$

Die Analysen gaben folgende Resultate:

Bestimmung des Chlors.

	Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	0,958	0,038	3,97	4,52
II.	0,790	0,0335	4,35	—

Wenn die Einwirkung beider Körper mehrere Wochen lang fortgesetzt wurde, so verwandelt sich die erwähnte Verbindung in dreibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd. Gelbes Oxyd, das länger als sechs Monate mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung in Berührung gewesen war, gab bei der Analyse folgende Resultate:

Bestimmung des Chlors.

	Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.	Theorie.
I.	0,302	2,248	7,44	7,70
II.	0,304	2,296	7,54	—

II. *Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd, bei Gegenwart von Alkohol.*

A. Rothes Quecksilberoxyd.

1. *Einwirkung in der Wärme.* Man kann rothes Quecksilberoxyd länger als eine Stunde mit einer weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid kochen, ohne dass dasselbe sein Aussehn verändert. Fährt man aber mit dem Kochen fort, so verwandelt sich endlich das Oxyd vollständig in schwarzes krystallinisches chlorquecksilbersaures Salz (HgCl, 2HgO), das bisweilen mit Spuren eines gelblichweissen Produktes gemengt ist. Letzteres konnte wegen der Schwierigkeit, eine hinreichende Quantität zu erhalten und es von dem schwarzen Körper zu trennen, nicht analysirt werden. Das krystallinische Aussehn und die Krystallform führen darauf hin es als zweifach-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd zu betrachten (2HgCl, HgO).

2. *Einwirkung in der Kälte.* (*Quecksilberchlorid im Ueberschuss*). In der ersten Zeit der Einwirkung verändert sich das Oxyd nicht, mit der Zeit aber verwandelt es sich in schwarzes zweibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, das mit einer kleinen Menge von gelbem dreibasisch-chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd gemengt ist.

(*Quecksilberoxyd im Ueberschuss*). Das rothe Quecksilberoxyd wird durch eine kleine Menge einer weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid direkt nicht verändert. Es behält anfangs sein Aussehn bei und fixirt kein Quecksilberchlorid; aber nach Verlauf mehrerer Tage bemerkt man an den Wänden des Gefässes kleine glänzende und durchsichtige Krystalle, die nur ausserordentlich langsam wachsen. Es bedarf mehrerer Monate, um nur einige Centigramme zu erhalten und selbst dieses Produkt ist noch mit anderen Produkten einer unvollständigen Veränderung des Oxydes gemengt, so dass an eine Analyse desselben nicht zu denken war. Das Aussehn und die Form zeigten

aber deutlich, dass es zweifach-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd sei.

Wenn die Verhältnisse des Quecksilberchlorids und des Quecksilberoxydes mittlere sind, so erhält man sehr langsame Reaktionen. Die erhalten Produkte sind braun und so verschieden zusammengesetzt, dass sie nicht analysirt werden konnten.

B. Gelbes Quecksilberoxyd.

1. *Einwirkung in der Wärme.* Eine weingeistige Quecksilberchloridlösung wandelt das gelbe Oxyd in schwarzes zweibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd um, das aber nach längere Zeit fortgesetztem Sieden mit einem sehr leichten grünlich-gelbem Pulver gemengt ist.

2. *Einwirkung in der Kälte.* In der Kälte verändert sich das Aussehn des gelben Quecksilberoxydes nicht, wie lange man auch beide Körper auf einander einwirken liess; wohl aber hat das Oxyd dabei 3 Aequiv. Quecksilberchlorid aufgenommen. Gelbes Oxyd, das drei Monate lang mit Quecksilberchlorid in Berührung gewesen war, gab nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei der Analyse folgende Resultate:

Bestimmung des Chlors.

Substanz.	Chlor.	In 100 Theilen.	Theorie.
0,740	0,0577	7,80	7,70.

Fasst man die hauptsächlichsten in dieser Abhandlung niedergelegten Thatsachen zusammen, so sieht man:

1) Dass die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das Quecksilberoxyd in der Wärme stets auf gleiche Weise stattfindet, unabhängig von der Modification des Oxydes und von der vorhandenen Flüssigkeit (Wasser oder Alkohol). In diesem Falle entstehen zwei Körper, von denen der eine schwarz und unlöslich HgCl, 2HgO ist und rothes Oxyd enthält; der andere ist weiss und etwas unlöslich 2HgCl, HgO. Die Temperatur übt bei dieser Reaktion einen grossen Einfluss aus;

2) dass bei derselben Einwirkung in der Kälte die Resultate je nach der Natur des Oxydes, und bei dem rothen Oxyde je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden sind.

Das gelbe Oxyd verwandelt sich unter diesen Umständen stets in dreibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd

$$HgCl, 3HgO.$$

Das rothe Oxyd erzeugt, wenn die Quecksilberchloridlösung im Ueberschusse vorhanden ist, schwarzes chlorquecksilbersaures Salz in der Kälte wie in der Wärme und unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Ist aber das Oxyd überschüssig, so findet eine sehr schnelle Einwirkung statt, man bemerkt eine theilweise eigenthümliche Zersetzung des Oxydes und die Bildung des Körpers $HgCl, 6HgO, HO$.

In diesen verschiedenen Verbindungen bleibt das Oxyd übrigens in seiner rothen Modification.

3) Dass in einem besondern Falle die gegenseitige Einwirkung der in Frage stehenden Körper durch ein rein mechanisches Agens, nämlich durch das Reiben modificirt wird. Wenn Quecksilberoxyd in einem Mörser mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid gerieben wird, so bildet sich vierbasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, $HgCl, 4HgO$, das nur auf diese Weise entsteht und ebenfalls rothes Oxyd enthält.

Millon erwähnt einer ähnlichen Erscheinung bei der Erzeugung von chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd durch die Einwirkung von zweifach-kohlensaurem Salz auf Chlorid.

Die Rolle, die ein Lösungsmittel bei einer Reaktion spielt, kann demnach abhängig sein:

1) von der Temperatur;
2) von der Natur der Flüssigkeit;
3) von der mechanischen Wirkung, die in der Flüssigkeit selbst stattfinden kann.

Es könnten noch andere Fälle in Betracht kommen; es ist aber hinreichend, nur diejenigen zu erwähnen, welche die in vorstehender Abhandlung angeführten Thatsachen beweisen.

Bemerkungen über die Constitution und Bildungsweise der chlorquecksilbersauren Quecksilberoxydsalze.

Die Chlorquecksilbersäure kann sich mit dem Quecksilberoxyd in sechs verschiedenen Verhältnissen verbinden:

$$\tfrac{1}{2} : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.$$

Die Verbindung aus gleichen Aequivalenten ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

In jeder dieser Verbindungen kann das Quecksilberoxyd als rothe und als gelbe Modification enthalten sein.

Dieselbe Verbindung kann endlich, unabhängig von den zwei Hauptzuständen, bisweilen in mehreren isomerischen Modificationen vorkommen.

Daraus erklärt sich die grosse Anzahl von Körpern, die durch die Vereinigung der beiden erwähnten Substanzen entstehen. Die Zahl derselben beträgt bis jetzt funfzehn; es ist aber nicht wahrscheinlich, dass schon die äusserste Grenze erreicht worden ist. Wie dem auch sei, so kann man leicht bemerken, dass sie schon zwei wohl unterschiedene Reihen bilden, von denen die eine als Base rothes Oxyd, die andere gelbes Oxyd enthält. Folgende Tabelle wird dies anschaulicher machen:

Chlorquecksilbersaure Salze mit rothem Oxyd als Base.	*Chlorquecksilbersaure Salze mit gelbem Oxyd als Base.*
	$2HgCl, HgO$. Gelblich-weisses zweifach-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd. Auf kaltem, wie auf warmem Wege in einer Quecksilberchloridlösung entstanden.
$HgCl, 2HgO$. In schwarzen Blättchen krystallisirendes zweibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, entstanden durch fortgesetztes Sieden von Quecksilberoxyd mit überschüssigem Chlorid, oder durch Fällen des zweifach-kohlensauren Salzes unter fortgesetztem Reiben.	$HgCl, 2HO$. Hellziegelrothes zweibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, aus einer Quecksilberchloridlösung durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt.
	$HgCl, 2HgO$. Rothes, purpurfarbnes oder violettes zweibasisch chlorquecksilbersaures

	Quecksilberoxyd. Durch Fällen von 1 Volum. der Lösung des zweifach-kohlensauren Alkalis vermittelst 3—4 Volumen der Quecksilberchloridlösung entstanden.
	HgCl, 3HgO. Ziegelrothes, dreibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd. Aus überschüssiger und siedender Lösung des Chlorides durch kohlensaures Kali gefällt.
	HgCl, 3HgO. In hellbraunen Blättchen krystallisirendes dreibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, aus einem Volumen der Quecksilberlösung durch ein Volumen der Lösung des zweifach-kohlensauren Alkalis gefällt.
	HgCl, 3HgO. Amorphes dreibasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd. Durch das gelbe Oxyd und Quecksilberchlorid in der Kälte erzeugt.
HgCl, 4HgO. In dunkelbraunen Blättchen krystallisirtes vierbasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd; durch Sieden der Mutterlaugen des mit zweifach- oder neutralem kohlensaurem Alkali behandelten Quecksilberchlorids.	HgCl, 4HgO. In bräunlich-goldgelben Blättchen krystallisirtes vierbasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd. Durch Auflösen und beim Erkalten der Flüssigkeiten entstanden, die mit zwei-, drei-, vier- und sechsbasisch-chlorquecksilbersaurem Quecksilberoxyd gekocht worden sind.
HgCl, 4HgO. Schwarzes vierbasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, durch die	HgCl, 4HgO. Amorphes vierbasisch-chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, durch Er-

Einwirkung des Chlorids auf rothes Oxyd in der Kälte unter Mitwirkung von Reiben entstanden.

HgCl, 5HgO. In schwarzbraunen Nadeln krystallisirtes fünfbasisch - chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, durch langsame Einwirkung von Quecksilberchlorid auf überschüssiges rothes Oxyd in der Kälte entstanden.

HgCl, 6HgO. In dunkelbraunen Blättchen krystallisirtes sechsbasisch - chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, durch die Einwirkung von überschüssigem Oxyd auf Quecksilberchlorid in der Kälte erzeugt.

HgCl, 6HgO, HO. Sechsbasisch - chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, durch überschüssiges rothes Oxyd auf öfters erneuertes Chlorid in der Kälte erzeugt.

schöpfen des zwei - und dreibasisch - chlorquecksilbersauren Quecksilberoxydes mittelst siedendem Wasser entstanden.

HgCl, 6HgO. Amorphes sechsbasisch - chlorquecksilbersaures Quecksilberoxyd, durch überschüssiges gelbes Oxyd mit Quecksilberchlorid in der Kälte entstanden.

Bei der Bildung dieser zwei wohl unterschiedenen Reihen von Salzen in der Wärme und in der Kälte findet das Eigenthümliche statt, dass durch Fällen oder durch Auflösen, die chlorquecksilbersauren Salze, die gelbes Oxyd als Base enthalten, erzeugt werden, selbst wenn man von dem rothen Oxyde ausgeht. Will man irgend eine Verbindung der beiden Reihen darstellen, ohne dass das Oxyd vorher aufgelöst worden war, so muss man nothwendig das gelbe Oxyd anwenden, wenn man ein chlorquecksilbersaures Salz, das gelbes Oxyd als Base enthält, erhalten will. Eine Ausnahme davon ist die Fällung des Quecksilberchlorids durch zweifach-kohlensaures Alkali unter der Mitwirkung des Reibens.

Der Uebergang der gelben Modification des Quecksilber-

oxydes in die rothe in den verschiedenen Verbindungen geht stets unter der fortgesetzten Einwirkung der Wärme vor sich.

Die Bildungsweise des sechsbasisch-chlorquecksilbersauren Quecksilberoxydhydrates giebt zu einer letzten Betrachtung von Wichtigkeit Anlass. Dieses Produkt ist das einzige dieser Klasse von Verbindungen, das Wasser enthält; es entsteht durch die Vereinigung zweier Körper, deren Wassergehalt man nicht mit Bestimmtheit kennt. Es entsteht dabei nothwendigerweise die Frage, welcher der beiden Körper das Aequivalent Wasser enthält, das bei der Analyse gefunden wurde. Es lässt sich nicht füglich annehmen, dass in diesem Falle das Quecksilberoxyd eine Hydratation erleidet, da es fast unlöslich ist, und in diesem Falle wenig Verwandtschaft zum Wasser zeigt, selbst wenn man eine katalytische Einwirkung des Quecksilberchlorids annehmen will. Uebrigens findet sich das Wasser in dieser Verbindung von 1 Aequiv. auf sechs Aequivalente Oxyd. Wahrscheinlicher ist es anzunehmen, dass dieses Aequivalent Wasser mit einem Aequivalent des Quecksilberchlorides vereinigt ist, da sich das letztere im Zustande der Auflösung befindet, und das aufgelöste Quecksilberchlorid nicht denselben Molekularzustand wie das feste Chlorid hat.

XL.

Ueber die qualitative und quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Leconte.

(Journ. de Chimie medic. Nov. 1849.)

Die Wichtigkeit der Phosphorsäure in der Thier- und Pflanzenphysiologie ist hinreichend bekannt, und von diesem Gesichtspunkte aus ist der Vortheil der Entdeckung der Anwesenheit und der genauen Bestimmung dieser Säure in dem Boden, dem Dünger u. s. w. ein überaus grosser. Viele Chemiker schon haben sich in der neuesten Zeit mit diesem Gegenstande be-

schäftigt und wir erwähnen hier nur des Verfahrens von Raewsky, Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd, und dessen von Leconte, dieselbe Säure durch salpetersaures Silberoxyd zu bestimmen. Leconte giebt an, dass er in den löslichen Uransalzen ein Mittel gefunden habe, die Phosphorsäure zu entdecken und auf die genaueste Weise zu bestimmen, da das phosphorsaure Uranoxyd in Wasser durchaus unlöslich ist, und sich aus Flüssigkeiten, die ausserdem Salze, Säuren und dergl. enthalten, sehr leicht absetzt. Die Bestimmung der Phosphorsäure in den löslichen phosphorsauren Verbindungen ist demnach sehr einfach. Man stellt eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd dar, von welcher jeder Kubikcentimeter 0,001 Grm. Phosphorsäure niederschlägt. Man löst eine gewogene Menge des zu analysirenden phosphorsauren Salzes in einem bekannten Volumen destillirtem Wasser und neutralisirt die Lösung sorgfältig. Fünfzig Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit werden in einem Kolben bis zum Sieden erhitzt; zu dieser Flüssigkeit setzt man so lange Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mittelst einer Bürette, bis die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlags bei dem ferneren Zusatze klar bleibt. Nach jedesmaligem Zusatze kocht man einige Sekunden auf.

XLI.
Mineralogische Notizen.

(Schluss.)

7. *Zinkspath.* Monheim überzeugte sich, dass die weissen Ueberzüge, welche auf den verlassenen Strecken des Busbacher Bergwerkes auf Brauneisenstein vorkommen, Zinkspath (neuster Bildung) sind, wie diess Nöggerath in Tarnowitz auf Holz und Baumblättern gefunden (vergl. Bischof chem. Geol. I, 939). Im festen Galmei des Herrenberges bei Niom hat man Holzstücke gefunden. (Ibid. 170.)

8. *Pyromorphit vom Busbacher Berge.* Dieses Mineral fand Monheim zwei Mal krystallisirt, in kleinen, schmutzig weissen, sechsseitigen Säulen mit gerader Endfläche.

(PbO, PbO_5). Sehr oft erscheint er in kleinen Nestern, dicht und mit Eisenoxydhydrat und Zinkspath verunreinigt. Die besten verhütteten Erze enthalten 66½ % Pb; die geringern bis auf 16 %. Die reichern Stücke lassen sich sehr gut auf Krummöfen mit Zuschlag von etwas Römerschlacke (alte Eisenfrischschlacken) verhütten. Die Schlacke hält phosphorsaures Eisenoxydul. (Ibid.)

9. *Manganzinkspathkrystalle vom Herrenberge bei Rion*, untersuchte Monheim. Sie zeichneten sich aus durch einen grösseren Mangangehalt. 1) hellgrüne Rhomboëder, sp. Gew. = 4,03; 2) dunkelgrün, sp. Gew. = 2,98 beide vom Herrenberge; 3) gelblich-weiss von Altenberge, spec. Gew. = 4,20.

	1.	2.	3.
Kohlensaures Zinkoxyd	85,78	74,42	84,92
Kohlensaures Manganoxydul	7,62	14,98	6,80
Kohlensaures Eisenoxydul	2,24	3,20	1,58
Kohlensaure Magnesia	4,44	3,38	2,84
Kohlensaurer Kalk	0,98	1,68	1,58
Kieselsäure	0,09	0,20	—
Wasser	Spur	0,56	—
Galmei	—	—	1,85
	101,15	98,12	99,57.

(Ibid. 171.)

10. *Muschelkalk aus der Gegend von Saarbrücken*. Dr. Schnabel in Bingen analysirte diesen, von Vopelius zur Glasfabrikation verwendeten:

Kohlensaure Kalkerde	94,80
Kohlensaure Magnesia	0,96
Eisenoxydhydrat	0,70
Kieselsaures Eisenoxyd } Kieselsaure Thonerde }	3,32
Wasser (hygroscop.)	0,22
Organ. Substanz	Spur
	100,00.

(Ibid. 150.)

11. *Nontronit vom Andreasberg*. Dieses hellgrüne Mineral ist u. a. durch Biewend (d. Journ. XI, 161) analysirt worden, er fand darin 37,3 % Eisenoxyd. Die Farbe des Minerals liess durchaus auf keinen Oxydgehalt, vielmehr auf einen von Eisenoxydul schliessen. Bei einer von Herrn Bergeleven Mehner ausgeführten Untersuchung fand sich indessen nur ein sehr kleiner Oxydulgehalt und die bei Weitem grösste Menge des Eisens als Oxyd darin. Beim Glühen im Kohlensäurestrom verlor das Mineral 21,816 % Wasser, und färbte sich dabei vollkommen eisenoxydroth. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure,

i Ausschluss der Luft gemacht, reducirte eine sehr kleine ›nge Goldchlorid, einem Gehalte von 2,259% Eisenoxydul entrechend. Bei 100° entweichen ungefähr $\frac{2}{3}$ des ganzen Wasrgehalts nämlich 16%.

Die vollständige Zusammensetzung war gefunden zu:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	40,495	21,045
Kalkerde	1,112	0,710
Eisenoxydul	2,259	
Eisenoxyd	33,705	10,628
Thonerde	1,095	
Wasser	21,816	19,392
	100,482.	

Spec. Gew = 2,337.

Die Basen RO, sind als fremde Einschlüsse bei diesen chten erdigen Mineral zu betrachten. Schon vor langer Zeit ıt wahrscheinlich dasselbe Mineral Dumenil analysirt, wenn ch mit ziemlich abweichendem Resultate. Trommsdorff urn. 12. 2. S. 27. 1826.

Mit diesem grünen Mineral kommt ein schwarzes, sonst m ziemlich ähnliches vor, welches sich indessen nicht mit ılorwasserstoffsäure vollkommen aufschliesst, so dass es nicht leicht zu entscheiden war, wieviel Eisenoxydul darin enthaln sei; wahrscheinlich enthält es mehr davon als das grüne; ›r bei der Analyse erhaltene Gewichtsüberschuss rührt ohne veifel daher.

Es wurden gefunden

Kieselsäure	46.21
Eisenoxyd	36,32
Wasser	20,38
Kalk	Spur
Magnesia	Spur
	102,91.

Md.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von Liebig, Poggendorff und Wöhler, redigirt von Dr. Herm. Kolbe. 4. Bandes 2. Lieferung. Braunschweig, bei F. Vieweg & Sohn. 1849.

Supplemente zum Handwörterbuche der Chemie, von Liebig, Poggendorff und Wöhler, redigirt von Kolbe. 1. Lieferung. Braunschweig, bei Vieweg & Sohn. 1850.

Isomorphismus und polymerer Isomorphismus. Von Th. Scheerer, Prof. an der Bergakademie zu Freiberg. (Besonderer Abdruck aus dem Handwörterbuche etc.) Braunschweig, bei F. Vieweg & Sohn. 1850. 8. 64 S.

Einleitung in die Krystallographie und in die krystallographische Kenntniss der wichtigeren Substanzen. Von Dr. Hermann Kopp, ao. Prof. der Phys. und Chem. a. d. Universität Giessen. Mit einem Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithogr. Tafeln, Netze zu Krystallmodellen enthaltend. gr. 8. 3 Thlr. 16 ggr. Braunschweig, bei Vieweg & Sohn.

Handbuch der Chemie. Von Leopold Gmelin. 4. Auflage. 31. Lieferung. V. Bd. Bogen 13—20. Heidelberg, bei Karl Winter. 1849.

Physikalischer Beitrag zur Chemie von Karl Thines-Csetneky. Linz, 1849. Vinc. Fink's Buchhandlung.

Lehrbuch der Physik für Schule und Haus. Von Dr. Heinrich Bolze. Mit 4 Figurtafeln. Berlin 1850, Gebauersche Buchhandlung (J. Potsch). 8. 258 S.

Ueber das Decoctum Pollini. Geschichtliche Andeutungen etc. und chemische Untersuchung desselben. Von Adolph Pleischl, Dr. Prof. d. Chemie etc. (A. d. medic. Jahrbüchern für 1846 bes. abgedruckt.)

Beiträge zur Lehre von den Nahrungsmitteln. Hinweisung auf einige Stoffe, welche bisher entweder nur wenig oder gar nicht als Nahrungsmittel angewendet worden sind, nebst einer Anleitung, die von der Fäule schon ergriffenen Kartoffeln noch als Nahrungsmittel brauchbar zu erhalten. Von Ad. Pleischl.

Wichtigkeit der Kohlensäure im grossen Haushalte der Natur. Von Ad. Pleischl. (Aus d. medic. Jahrbüchern bes. abgedruckt.)

Können natürliche Mineralwasser durch künstliche ersetzt werden. Ein Beitrag zur unpartheiischen Vertheidigung der natürlichen und künstlichen Mineralwasser. Von Ad. Pleischl. Wien, bei Strauss's seel. Wittwe. 1842.

XLII.

Ueber Stibäthyl, ein neues antimonhaltiges organisches Radical.

Von

C. Löwig und *E. Schweizer.*

(Aus den Mittheilungen Nr. 45 der Zürch. Naturf. Gesellschaft v. d. Verf. mitgetheilt.)

Die vortrefflichen Untersuchungen Bunsen's über das akodyl machten es im hohen Grade wahrscheinlich, dass sich ntimon mit Kohlen- und Wasserstoff zu einem organischen adicale vereinigen könne. Von dieser Idee ausgehend verıchte der eine von uns schon vor mehreren Jahren eine Verindung dieser Art durch Einwirkung von Chlor- oder Bromhyl auf Antimonkalium darzustellen*). Es wurde in der That af diese Weise, besonders bei Anwendung von Bromäthyl, ine farblose Flüssigkeit erhalten, welche schwerer war als Vasser, an der Luft einen starken weissen Rauch entwickelte, ch leicht in Weingeist und Aether löste, und durch Sauerstoffbsorption in einen weissen in Wasser löslichen Körper überng, welcher deutlich sauer reagirte. In der wässrigen Lösung ewirkte Schwefelwasserstoff einen hellgelben Niederschlag, welher einen starken, mercaptanähnlichen Geruch besass und im etrockneten Zustande von rauchender Salpetersäure unter Feuerscheinung zersetzt wurde. Eine Analyse des im luftleeren aume über Schwefelsäure getrockneten Präcipitats lieferte Kohn- und Wasserstoff wie im Aethyl, wesshalb sich vermuthen ess, dass die ursprüngliche flüssige Verbindung selbst eine erbindung von Aethyl mit Antimon sein könne. Obgleich es

*) Chemie der organischen Verbindungen II. 433.

schon längst unsere Absicht war, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, so würden wir doch jetzt die folgende Untersuchung nicht vorgenommen haben, wenn uns nicht die wichtige Arbeit Frankland's*) über die Isolirung des Aethyls von Neuem dazu veranlasst hätte. Wir bitten jedoch das Folgende nur als eine vorläufige Notiz zu betrachten, und wir werden im Verhältniss als die mit manchen Schwierigkeiten verbundene Untersuchung voranschreitet, die Resultate bekannt machen. Das Wichtigste, zu welchem wir bis jetzt gelangt, ist, dass auf die angegebene Weise in der That ein organisches Radical gebildet wird, welches Kohlen- und Wasserstoff im Verhältniss wie im Aethyl, verbunden mit Antimon, enthält, und welchem wir vorläufig den Namen *Stibäthyl* gegeben haben.

Das Antimonkalium, welches wir zur Darstellung des Stibäthyls benutzen, erhalten wir durch Glühen eines innigen Gemenges von 5 Theilen rohen Weinsteines mit 4 Theilen Antimon. Das Gemenge wird in einem bedeckten Tiegel erst langsam bis zur Verkohlung des Weinsteins erhitzt, dann eine Stunde lang einer Weissglühhitze ausgesetzt, hierauf wird der Ofen luftdicht verschlossen und der Tiegel langsam erkalten gelassen, wozu wenigstens 24 Stunden erforderlich sind. Man erhält auf diese Weise einen vollkommen krystallisirten Regulus, von ausgezeichnetem Metallglanz, welcher das Wasser unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt, sich wegen seiner Dichtigkeit an der Luft nur langsam oxydirt und in einer trockenen Reibschaale schnell zu einem feinen Pulver zerrieben werden kann, sich dabei aber erwärmt und an der Luft sehr bald entzündet. Diese Entzündung kann jedoch verhindert werden, wenn man sogleich beim Reiben 2—3 Theile feinen Quarzsand hinzufügt. Nach einer Analyse von Hrn. Hilgard aus Illinois, welcher uns bei unserer Untersuchung thätig unterstützte, enthält die Legirung 12% Kalium.

Um das Stibäthyl zu erhalten, kann man sowohl Chlor- als Brom- und Jodäthyl anwenden; das letztere eignet sich jedoch am besten dazu, weil es noch leichter als Bromäthyl zersetzt wird. So wird salpetersaures Silberoxyd durch eine weingeistige Lösung von Jodäthyl sogleich gefällt, während Bromäthyl

*) Annalen der Pharmacie LXXII, 171—216.

erst nach einiger Zeit auf dasselbe einwirkt. Das Jodäthyl erhalten wir nach der gewöhnlichen Methode durch gemeinschaftliche Einwirkung von Jod und Phosphor auf Weingeist. Es ist jedoch nöthig, dasselbe, um es vollkommen phosphor-wasserfrei zu erhalten, mehrmals mit Jod und Chlorcalcium zu behandeln.

Bringt man fein geriebenes Antimonkalium mit Jodäthyl zusammen, so beginnt nach einigen Minuten eine äusserst heftige Einwirkung, welche, wenn die Quantität der reagirenden Stoffe gross ist, bis zur Entzündung gehen kann. Mit grossen Massen zu operiren ist unmöglich, auch ist nothwendig, um die Heftigkeit der Einwirkung zu mässigen, das Antimonkalium mit 2—3 Theilen feinem Quarzsand zu zerreiben. Das Antimonkalium muss im Verhältniss zum Jodäthyl in grossem Ueberschuss angewandt werden, weil, wie sich aus den Analysen ergeben wird, 3 At. Jod sich gegen 1 At. Antimon austauschen, und die Legirung nur 12$\frac{0}{0}$ Kalium enthält. Wir bringen nicht mehr Jodäthyl auf das Antimonkalium, als nöthig ist, dasselbe schwach damit zu befeuchten.

Wir finden es am vortheilhaftesten, zur Darstellung des Stibäthyls kleine Kolben mit kurzem Halse von 3 bis 4 Unzen Inhalt anzuwenden. Dieselben werden zu $\frac{2}{3}$ mit der frisch geriebenen Mischung von Antimonkalium und Sand gefüllt und sogleich Jodäthyl im genannten Verhältniss zugesetzt. Der Kolben wird mit einer gewöhnlichen gläsernen Destillationsröhre, welche in eine kleine Vorlage mündet, verschlossen. Nach einigen Minuten tritt die Reaction ein; durch die stattfindende Wärmeentwickelung wird das im Ueberschuss zugesetzte Jodäthyl verflüchtigt und der Kolben selbst mit Jodäthylgas angefüllt. Sobald kein Jodäthyl mehr übergeht, wird die Destillationsröhre entfernt und der Kolben, noch warm, so schnell als möglich mit dem eigentlichen Apparat in Verbindung gesetzt. Derselbe besitzt folgende Einrichtung: Ein hohes weites Cylinderglas ist mit einem Kork, welcher drei Mal durchbohrt ist, verschlossen; durch die eine Oeffnung geht eine bis auf den Boden reichende Glasröhre, welche, ausserhalb in einen rechten Winkel gebogen, mit einem Apparate in Verbindung steht, in welchen während der Operation fortwährend Kohlensäure entwickelt und durch eine lange Chlorcalciumröhre geleitet wird. Durch die zweite Oeffnung wird eine gleich unterhalb des Kor-

kes mündende, weite, 1—2 Fuss lange Glassröhre gebracht, aus welcher die Kohlensäure entweicht. Durch die dritte sehr enge Oeffnung endlich geht die eigentliche Destillationsröhre fast bis auf den Boden des Gefässes, in welches schon vorher ein mit Antimonkalium zum Theil gefüllter kleiner Kolben gebracht wird, der zur Auffangung des Produktes, und später wieder als Destillationsgefäss dient. Durch den Apparat lässt man, bevor die Operation beginnt, wenigstens eine halbe Stunde lang einen raschen Strom von Kohlensäure gehen, damit sich zuvor alle Theile mit Kohlensäure anfüllen. Der Kolben wird nun auf der Spirituslampe im Anfang schwach und nach und nach stärker so lange erhitzt, bis keine Tropfen mehr übergehen. Der Kolben wird alsdann entfernt, die Destillationsröhre, ohne sie aus dem Apparate herauszunehmen, mit Wachs verschlossen, und die Operation die höchstens 20 Minuten dauert, mit einem zweiten Kolben u. s. w. vorgenommen. Arbeiten sich zwei in die Hände, und hat man 20—24 Kolben in Bereitschaft, so kann man sich leicht in einem Tage 4—5 Unzen rohes Produkt verschaffen. Der Kolben, in welchem das Destillat aufgefangen wurde, wird nun in der Atmosphäre von Kohlensäure verschlossen und nach einigen Stunden die Rectification im gleichen Apparate vorgenommen. Um zu entscheiden ob bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Antimonkalium verschiedene Produkte gebildet werden, brachten wir in den Apparat mehrere kleine Fläschchen und fingen das Uebergehende in 4 Portionen auf, was leicht und ohne Verlust durch Drehen des Cylindergefässes geschehen kann. Obgleich das Stibäthyl keinen angenehmen Geruch besitzt, so ist derselbe doch so wenig belästigend, dass man selbst in einem Zimmer die Operation vornehmen kann.

Wir theilen nun die Resultate der Analysen der verschiedenen bei der Rectification erhaltenen Portionen mit. Zum Abwägen der Substanz bedienen wir uns kleiner, enger Cylinderröhren, welche zu einer langen Spitze ausgezogen sind. Dieselben sind an der Stelle, an welcher die Haarröhre beginnt, in einen spitzen Winkel gebogen; die Capillarröhre ist so lang, dass sie fast auf den Boden des oben angegebenen, mit Kohlensäure gefüllten Cylinderglases reicht, in welche sie durch die enge Oeffnung gebracht wird, durch welche bei der Destillation die Destillationsröhre geht; die Cylinderröhrchen selbst befinden

sich ausserhalb des Apparates. Dieselben werden nun mit der Spirituslampe so stark erhitzt, als das Glas, ohne weich zu werden, ertragen kann. Nach dem Erkalten erhitzt man sie abermals und nach 9—10maliger Wiederholung sind dieselben vollständig mit Kohlensäure angefüllt. Man taucht nun die Spitze in die Substanz, die natürlich sich schon vorher im Apparate befinden muss, und füllt sie so weit an, dass ungefähr der sechste Theil leer bleibt und sich in der Haarröhre keine Flüssigkeit mehr findet. Ehe man die Spitze aus dem Apparate herausnimmt, lässt man sie noch so lange in der Atmosphäre mit Kohlensäure, bis die kleine Menge Substanz, welche an derselben haftet, abgedunstet ist; die Spitze wird dann zugeschmolzen. Um nun die Cylinder in die Verbrennungsröhre zu bringen, macht man an der Biegung einen Feilstrich und bricht die Spitze im Momente, in dem man den Cylinder in die Verbrennungsröhre bringt, ab; dabei findet, weil sich Kohlensäure im Cylinder befindet, kein Rauchen statt. Die Haarröhre wird hierauf 2—3 Mal zerbrochen und ebenfalls in die Verbrennungsröhre gebracht.

Die Verbrennung geht mit Kupferoxyd ohne Schwierigkeiten von statten, aber die Oxydation ist unvollständig. Wir erhielten von derselben Substanz 25, 28, 30 bis 33% Kohlenstoff. Die Ursache liegt in der Zersetzbarkeit der Verbindung durch die Wärme; es scheidet sich nämlich ein inniges Gemenge, vielleicht eine Verbindung von Antimon und Kohle, aus, auf welche das Kupferoxyd nicht mehr einzuwirken vermag. Dagegen gelingt die Verbrennung vollständig, wenn man dem Kupferoxyd 4—5% chlorsaures Kali zusetzt. Das chlorsaure Kali wird geschmolzen, dann zerrieben, mit dem noch warmen Kupferoxyd gemengt und das Gemenge einige Tage unter der Glocke über Schwefelsäure stehen gelassen. Ein solches Gemenge entwickelt ganz gleichförmig Sauerstoffgas, und man hat die Regulirung der Operation ganz in der Hand. In die Verbrennungsröhre wird zuerst etwas reines Kupferoxyd, dann eine Schicht des Gemenges, hierauf die Substanz, dann bis zur Hälfte der Röhre von der Mischung und zuletzt wieder reines Kupferoxyd gebracht.

Weder Salpetersäure noch Königswasser bewirken eine vollständige Oxydation des Antimons. Wir versuchten dasselbe zu bestimmen, indem wir in die Verbrennungsröhre Zinkoxyd

brachten, dem etwas chlorsaures Kali zugesetzt wurde; wir erhielten jedoch Differenzen von 5§, je nach der Hitze, welche bei der Verbrennung einwirkte. In sehr hoher Temperatur scheint sich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Zinkoxyd zu bilden, welche weder von Salzsäure noch Königswasser angegriffen wird. Bessere und übereinstimmendere Resultate erhält man, wenn dem Zinkoxyd kein chlorsaures Kali zugesetzt wird. Das Antimon scheidet sich dann metallisch aus, und ist leicht durch Königswasser zu lösen. Die besten Resultate erhielten wir jedoch indem wir die Verbindung durch glühenden Quarzsand leiteten. Wir wenden eine lange Verbrennungsröhre an, bringen in den untern Theil etwas Sand, auf denselben die Substanz, füllen den übrigen Theil zu $\frac{3}{4}$ mit Quarzsand an und lassen den leeren Theil der Röhre aus dem Verbrennungsofen herausreichen, damit er kalt bleibt und sich in demselben das Antimon, welches sich möglicherweise verflüchtigen könnte, condensiren kann. Der Quarzsand wird nun, wie bei organischen Elementaranalysen, nach und nach bis zum Glühen erhitzt, und dann über denselben der Dampf der Verbindung geleitet. Sowie derselbe mit dem glühenden Sand in Berührung kommt, scheidet sich Antimon krystallinisch aus, und man findet dasselbe gewöhnlich in einem sehr kleinen Raume beisammen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Röhre in ein Becherglas gebracht, die Röhre mit Königswasser ausgewaschen und der Sand mehrere Stunden lang mit rauchendem Königswasser digerirt. Man verdünnt nun mit einer Lösung von Weinsäure, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und findet die Menge des Antimons durch Bestimmung des Schwefelgehalts des erhaltenen vollständig getrockneten Schwefelantimons.

In der ersten Portion bildeten sich nach einiger Zeit farblose, spiessige Krystalle, welche Jod enthielten; schon beim Uebergiessen derselben mit verdünnter Salpetersäure wird Jod frei, was beim Jodäthyl nicht der Fall ist. Wir haben aber bis jetzt diese Krystalle nur in so geringer Menge erhalten, dass es uns nicht möglich war, eine nähere Untersuchung derselben vorzunehmen. Auch der flüssige Theil enthält noch Jod, welches sogleich ausgeschieden wird, wenn man denselben mit concentrirter Salpetersäure zusammenbringt. Bei der Analyse des *flüssigen Theiles* mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali setzte

h zuletzt in der Röhre des Chlorcalciumapparates plötzlich d ab. Ohne Zweifel bildete sich zuerst Jodkupfer, welches letzt, nachdem Alles oxydirt war, durch den noch frei gerdenen Sauerstoff in Jod und Kupferoxyd zerlegt wurde. Die eiten, dritten und vierten Portionen waren jedoch ganz frei n Jod.

Es folgen nun die Resultate einiger Analysen der zweiten itten und vierten Portion des Destillates.

1. 0,393 Substanz der zweiten Portion gaben:
 0,472 Kohlensäure = 32,74% Kohlenstoff,
 0,266 Wasser = 7,18% Wasserstoff.

2. 0,468 Substanz der zweiten Portion gaben:
 0,280 Antimon = 59,82% Antimon.

3. 0,513 Substanz der zweiten Portion gaben:
 0,619 Kohlensäure = 32,88% Kohlenstoff,
 0,323 Wasser = 6,99% Wasserstoff.

4. 0,396 Substanz der zweiten Portion gaben:
 0,235 Antimon = 59,42% Antimon.

5. 0,496 Substanz der zweiten Portion, ohne chlorsaures ali verbrannt, gaben:
 0,560 Kohlensäure = 30,78% Kohlenstoff,
 0,322 Wasser = 7,24% Wasserstoff.

6. 0,421 der dritten Portion gaben:
 0,529 Kohlensäure = 34,27% Kohlenstoff.

7. 0,388 Substanz der dritten Portion gaben bei der Verennung ohne chlorsaures Kali:
 0,254 Wasser = 7,26% Wasserstoff.

8. 0,528 Substanz der dritten Portion gaben:
 0,318 Antimon = 60,22% Antimon.

9. 0,446 Substanz der vierten Portion ohne chlorsaures ali gaben:
 0,548 Kohlensäure = 33,52% Kohlenstoff,
 0,291 Wasser = 7,24% Wasserstoff.

10. 0,413 Substanz der vierten Portion gaben:
 0,522 Kohlensäure = 34,47% Kohlenstoff,
 0,275 Wasser = 7,28% Wasserstoff.

11. 0,399 Substanz gaben:
 0,234 Antimon = 58,70% Antimon.

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass die dritte und vierte

Portion nicht ganz 1 g Kohlenstoff mehr als die zweite enthalten. Wenn man jedoch bedenkt, dass die Verbindung in hoher Temperatur Antimon verliert, so lässt sich begreifen, dass die letzten Quantitäten, welche übergehen, etwas mehr Kohlenstoff geben als die zweite Portion, welche jedenfalls als das reinste Produkt zu betrachten ist. Alle sonstigen Verhältnisse sind aber so übereinstimmend, dass ausser den obengenannten jodhaltigen Krystallen, bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Antimonkalium die Bildung *eines* gleichartigen Produktes ohne Anstand angenommen werden kann.

Die erhaltenen Resultate stimmen am besten mit der Formel $C_{12}H_{15}St$ überein.

			2. Portion.		3. Port.	4. Portion.		
C_{12} =	72,0	33,32	32,74	32,88	34,27	33,52	34,47	
H_{15} =	15,0	6,94	7,18	6,99	7,26	7,24	7,28	7,19
St =	129,2	59,74	59,82	59,42	60,22	58,77		
	216,2	100,00.						

Es kommen demnach auf 3 At. Aethyl 1 Antimon = Ae_3St. Das Stibäthyl ist also insofern mit dem Antimonwasserstoff äquivalent, als in dem erstern 3 At. Wasserstoff durch 3 Atom Aethyl vertreten sind; die Zusammensetzung bietet demnach nichts Ueberraschendes dar.

Das Stibäthyl erscheint als ein wasserklares, äusserst dünnflüssiges, das Licht ziemlich stark brechendes Liquidum von unangenehmem zwiebelartigen Geruch, welcher jedoch bald wieder verschwindet; bei — 29° geht es noch nicht in den festen Zustand über. Bringt man an einem Stäbchen einen Tropfen an die Luft, so entsteht ein dicker, weisser Rauch; nach einigen Augenblicken entzündet sich derselbe und verbrennt mit blendendweisser, stark leuchtender Flamme. Es ist schwerer als Wasser, in demselben unlöslich, löst sich aber leicht in Weingeist und Aether. In unserer nächsten Abhandlung werden wir über die specifischen Gewichte des flüssigen und gasförmigen Stibäthyls, so wie über dessen Siedpunkt nähere Mittheilungen machen. Lässt man das Stibäthyl durch eine feine Spitze in reines Sauerstoffgas treten, so verbrennt es mit der glänzendsten Lichtentwicklung. Rauchende Salpetersäure bewirkt ebenfalls eine prachtvolle Verbrennung. Mit Brom vereinigt es sich unter Verpuffung. Lässt man das Stibäthyl mit der Vorsicht in einen

Ballon treten, dass keine Entzündung eintritt, so bildet sich ein weisser Rauch, welcher sich pulverförmig an die Wandungen des Gefässes anlegt; gleichzeitig entsteht jedoch, und besonders wenn man eine grössere Menge auf die genannte Weise oxydiren lässt, eine zähe, farblose, durchsichtige Masse, welche in Aether löslich ist, während der pulverförmige Körper sich nicht in demselben löst; Aether kann daher sehr gut zur Trennung beider Stoffe angewendet werden. Lässt man eine weingeistige Lösung des Stibäthyls in einem lose bedeckten Gefässe langsam verdunsten, so bleibt eine zähe Masse zurück, welche durch Aether leicht in die genannten zwei Körper zerlegt werden kann. Der in Aether lösliche Theil bleibt nach dem Verdunsten in Gestalt eines zähen, farblosen Syrups zurück, der auf dem Wasserbade nach und nach zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet. Die pulverförmige, in Aether unlösliche Substanz löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Die Lösungen reagiren deutlich sauer und scheiden die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Dieser Körper besitzt einen stark bittern Geschmack, sehr ähnlich dem des schwefelsauren Chinins. Sowohl die wässrige als weingeistige Lösung, welche beide leicht filtrirbar und dünnflüssig sind, besitzen die merkwürdige Eigenschaft, beim Erwärmen dick, wie Stärkekleister zu werden, und zuletzt zu einer porcellanartigen, leicht zerreiblichen Masse einzutrocknen. Der trockne Rückstand ist in kaltem Wasser und Weingeist wieder leicht löslich und die Lösungen zeigen beim Erwärmen die gleiche Erscheinung. Die wässrige Lösung dieser Substanz, welche wir vorläufig Stibäthylsäure nennen wollen, giebt mit Schwefelwasserstoff vermischt, einen hellgelben Niederschlag, welcher einen höchst unangenehmen, mercaptanähnlichen, lange anhaftenden Geruch besitzt und sich sehr leicht sowohl in Kali als Schwefelkalium löst. Sättigt man die wässrige Lösung der Stibäthylsäure genau mit Kali und dann mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein äusserst leicht lösliches Sulfosalz, welches eine grosse Neigung zu krystallisiren besitzt. Wird der Schwefelniederschlag unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet, so erscheint er als ein sehr schönes, hellgelbes Pulver; im Wasserbade verändert er seine Farbe und wird braun wie Kermes. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Substanz unter Feuererscheinung; beim Erhitzen derselben über der Spirituslampe

erhält man ein flüssiges Destillationsprodukt, welches alle Eigenschaften des Schwefeläthyls besitzt, und als Rückstand bleibt Schwefelantimon.

Vermischt man die wässrige Lösung der Stibäthylsäure mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich augenblicklich eine gelbliche, ölige, schwere Flüssigkeit aus. Dieselbe ist in reinem Wasser löslich; setzt man aber zu der Lösung wieder concentrirte Salzsäure, so erhält man sogleich wieder die ölige Substanz.

Die syrupartige Masse, welche nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibt, und welche gleichzeitig mit der Stibäthylsäure bei der freiwilligen Oxydation gebildet wird, ist im Wasser kaum löslich, sie löst sich aber, wie schon angegeben, leicht in Aether und eben so auch in Weingeist, auch wird sie von einer wässrigen Kalilösung leicht aufgenommen. Wird die alkalische Lösung einige Zeit digerirt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher mit concentrirter Salzsäure sogleich eine flüssige, in Wasser untersinkende Chlorverbindung bildet.

Kalte verdünnte Salpetersäure zeigt auf das Stibäthyl keine Wirkung. Beim Erwärmen aber erfolgt unter schwacher Entwickelung von salpetriger Säure vollständige Lösung. Wird dieselbe gelinde verdunstet, so erhält man sehr schöne, durchsichtige Krystalle, welche in salpetersäurehaltigem Wasser schwer löslich sind, sich aber sehr leicht in reinem Wasser lösen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Verbindung in ausgezeichnet schönen, grossen, rhomboïdalen Krystallen; dieselben besitzen einen bittern Geschmack, reagiren schwach sauer auf Lakmus und schmelzen schon bei 40—50° zu einer schweren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Wird dieselbe mit wenig Wasser übergossen, so wird sie weiss und nach einiger Zeit erhält man wieder die ursprünglichen Krystalle. Diese Verbindung ist ein salpetersaures Salz; Schwefelsäure scheidet aus derselben Salpetersäure aus, und setzt man zu einem Krystall etwas grünen Vitriol, dann Wasser und Schwefelsäure, so erhält man die bekannte Reaktion auf Salpetersäure.

Wir übergehen weitere Reaktionsversuche, deren wir noch ehrere mittheilen könnten. Das Gesagte mag vor der Hand nügen zum Beweise, dass das Stibäthyl alle Eigenschaften eines lbständigen Radikales, gleich dem Kakodyl, besitzt, und wir offen bald nähere Mittheilungen über die verschiedenen Verndungen machen zu können. Es unterliegt keinem Zweifel, iss auch Methyl und Amyl auf gleiche Weise mit dem Antimon rbunden werden können; auch lassen sich wahrscheinlich anere Metalle nach derselben Methode in organische Verbindungen berführen.

XLIII.
Ueber den chinesischen Talg und die darin enthaltene fette Säure.

Von

J. B. v. Borck.

Unter den verschiedenen Natur- und Kunstprodukten, welhe der Agent der schwedischen Regierung Liljewalch von einer Reise nach China mitbrachte und wovon er einige Proen der Universität zu Lund mitgetheilt hat, befand sich auch er s. g. vegetabilische Talg, welcher, da er hauptsächlich in hina producirt wird, auch chinesischer Talg genannt wird. emselben waren auch die Früchte beigefügt, wovon der Talg em Vernehmen nach bereitet wird, und welche im Beisein des lerrn Liljewalch von einem etwa 18 Fuss hohen Baume epflückt waren.

Ueber die Bereitung dieses Talges findet man schon Mehreres angeführt*), was ich hier zu wiederholen für überflüssig alte. Es sei mir nur erlaubt anzuführen was Herr Liljewalch ı seinem Buche über Chinas Handel (Stockholm 1848 p. 166) ı Beziehung auf diesen Talg äussert.

---

*) *Journal de Pharm. et de Chimie 1848. Août* — Archiv der harmacie LIV, 68, LVIII, 64.

„Vegetabilischer Talg wird von den Ausländern ein sehr leichtes Fett genannt, wovon in China Lichter gemacht werden. Vor dem animalischen Talg hat dieser Stoff den Vorzug, dass die daraus gemachten Lichter weder fliessen noch riechen. Der Talg wird von einem Baume erhalten, Kau-Shu genannt, der fast über dem ganzen niedrigen Lande Chinas wächst und dessen Früchte, Kintze (nachdem die äussere Schale entfernt worden ist, einer weissen Bohne nicht unähnlich) beim Pressen zwei Produkte liefern, ein flüssiges wie Oel, und ein hartes wie Talg. Das Oel habe ich niemals im Handel gefunden. Der Talg dagegen ist in China eine wichtige Handelswaare, und von verschiedener Güte. Der in der Umgegend von Canton producirte ist weder so hart noch so weiss, wie der aus der Provinz Checjang kommende. Ningpo ist der rechte Ort des Ankaufes. Der Preis 8 bis 9 Dollar per Picul (133⅓ englische Pfund)."

Schon Osbeck (1750—52) hat den Talgbaum gesehen. Nach ihm wird der Baum in China O-ka-o genannt, ist nur 6 Fuss hoch und wächst in der Nähe von Wasser. In einem Briefe an Professor Berlin hat Herr Liljewalch erwähnt, es sei nicht unmöglich, in Betracht sowohl des Umstandes, dass der im nördlichen China producirte Talg härter ist, als auch dass die Ernte daselbst im Oktober stattfindet, während im südlichen China die Frucht schon im Juni, Juli reif ist, — dass an beiden Stellen verschiedene Arten des Talgbaumes benutzt werden. Osbeck der nur den südlichen Theil Chinas besuchte, hätte demnach einen andern Talgbaum gesehen als Herr Liljewalch. Doch kann die Verschiedenheit des Talges sowohl durch die verschiedene Lage des Landes als durch verschiedene Bereitungsarten erklärt werden.

Der von Herrn Liljewalch erhaltene Talg, welcher zu vorliegender Untersuchung den Stoff gab, bildete eine viereckige Masse von weisser Farbe, ohne Geruch oder Geschmack; sie fühlte sich wenig fett, dagegen fast trocken an und war ungewöhnlich leicht. Bei + 12° C. fand ich das spec. Gew. = 0,818. Sie schmolz schon bei + 37°, fing bei + 30° zu erstarren an, war aber erst bei + 22° wieder vollkommen hart. In Aether der Talg leicht löslich, in kaltem Alkohol nur wenig; daen löste er sich in etwa 75 Th. kochendem Alkohol (von

),82), woraus er sich beim Abkühlen als eine körnige Masse absetzte. In der Mutterlauge blieb ein flüssiges Fett, aber der körnige Talg hatte denselben Schmelzpunkt wie zuvor. Durch Saponification wurde daraus eine fette Säure abgeschieden, welche aus Alkohol krystallisirt den constanten Schmelzpunkt + 61—62° besass.

Die Früchte schienen der *Stillingia sebifera Mich.* (*Croton sebiferum Linné, Ricinus chinensis Petiv.*) angehören. Sie sitzen zu drei und drei zusammen, an der in drei Theile gespaltenen *columna centralis*, von der dreifächerigen, abfallenden Samenkapsel umgeben. Jede Frucht ist 3—5 Linien lang, breit eierförmig, an der äussern Seite stark konvex, an der innern, wo die Früchte an einander sassen, winklig abgeplattet. Es ist eigentlich eine Steinfrucht, deren Kern mit einer beinharten, braun-schwarzen Schale umgeben ist; diese Schale ist mit einer dünnen (etwa $\frac{1}{4}$ Linie) schneeweissen Schicht bekleidet, welche aus Cellulose mit darin abgelagertem Talge besteht. Einer ungefähren Bestimmung zu Folge bestehen die Früchte aus:

Kern	38
Schale	37
Talgschicht	25
	100.

Aus den zerstossenen Kernen konnten 65 p. C. eines milden, fetten, rothgelben Oels mittelst kochenden Alkohols ausgezogen werden.

Aus der abgeschabten Talgschicht konnte durch Kochen mit Wasser kein Talg abgeschieden werden. Dagegen zog kochender Alkohol etwa 80 p. C. eines Fettes aus, das sich bei der Abkühlung in derselben Art absetzte wie der chinesische Talg selbst; der Schmelzpunkt war + 40°, konnte aber durch Umkrystallisiren bis + 48° gebracht werden. Durch Saponification wurde daraus eine fette Säure abgeschiedeu, welche der Säure aus dem Talge vollkommen ähnlich war und dieselbe Zusammensetzung besass. Somit dürfte der Ursprung des Talges unwiderleglich bestimmt sein. Der niedrige Schmelzpunkt des Talges lässt sich leicht durch die Bereitungsart erklären, wobei es nicht möglich ist eine Einmischung des flüssigen Oeles der Kerne zu verhüten.

Zur Untersuchung der fetten Säure wurde der durch Alkohol gereinigte Talg mit Kali verseift, was sehr leicht geschah, und die Seife nach Auflösen in Wasser mit einer gesättigten Kochsalzlösung zweimal ausgefällt. Die Seife wurde darnach mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen. Sie bildete eine harte krystallinische Masse, die bei + 55° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich eine Säure, die zwischen + 61 und 62° ihren Schmelzpunkt hatte. Da dieser Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht verändert wurde und derselbe blieb für die Säure aus dem Talge der bei + 37° schmolz, aus dem Talge der Fruchtschalen, der bei + 48° schmolz und endlich aus dem mit Aether dargestellten Stearin von + 60° Schmelzpunkt, habe ich angenommen, dass die Säure aus keinem Gemische mehrerer fetten Säuren bestand, sondern einfach und rein war.

Aus dem Alkohol woraus sich die fette Säure abgesetzt hatte, konnte ich eine flüssige Oelsäure erhalten. Die alkalische Auflösung nach dem Verseifen des Talges enthielt Glycerin, dessen Gegenwart im Talge auch durch den Geruch von Akroleïn beim Erhitzen dargelegt wurde.

Die erwähnte fette Säure hat folgende Eigenschaften: sie löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und krystallisirt beim Abkühlen in schönen, perlmutterglänzenden Blättern, die um so grösser werden, je mehr wasserhaltig der Alkohol war. In kaltem Alkohol löst sie sich schwieriger, aber leicht in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen + 61 und 62°, und der Erstarrungspunkt ist derselbe. Durch Erhitzen bis + 250—300° wird die Säure nicht verändert; sie erstarrt wieder krystallinisch und hat denselben Schmelzpunkt wie zuvor. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt die Säure unverändert über.

Bei + 100° verliert diese Säure Nichts an Gewicht. Die so getrocknete Säure wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I.	0,2773	Grm.	gaben	0,7445	Kohlensäure	und 0,3190	Wasser.
II.	0,2743	„	„	0,7480	„	„ 0,3135	„
III.	0,2296	„	„	0,6238	„	„ 0,2585	„
IV.	0,1602	„	„	0,4374	„	„ 0,1788	„
V.	0,4117	„	„	1,1188	„	„ 0,4624	„

Die zur Analyse V verwendete Säure war aus den Fruchtschalen bereitet.

Dies giebt in Procenten berechnet (C = 75,12, H = 12,48):

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	74,29	74,45	74,17	74,53	74,19
Wasserstoff	12,70	12,68	12,48	12,38	12,46
Sauerstoff	13,01	12,87	13,35	13,09	13,35.

Woraus sich für die krystallisirte Säure die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ berechnen lässt:

30 C	2253,6	74,41
30 H	374,4	12,37
4 O	400,0	13,22
	3028,0	100,00.

Der Wassergehalt der Säure wurde durch den Verlust beim Zusammenschmelzen derselben mit wohlgetrocknetem, feingeriebenem Bleioxyd bestimmt. 0,7323 Grm. der Säure verloren dabei 0,0275; die krystallisirte Säure besteht somit aus:

			Berechnet.	Gefunden.
Wasserfreier Säure	$C_{30}H_{29}O_3$ =	2915,52	96,29	96,26
Wasser	$H\ O$ =	112,48	3,71	3,74
		3028,00	100,00	100,00.

Die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ gehört auch nach **Walter** der Bensäure (*acide bénique*), welche nebst Margarinsäure, Talgsäure und Moringasäure im Oel aus den Früchten der *Moringa aptera* enthalten ist. Aber die Bensäure ist in kaltem Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Warzen und schmilzt schon bei + 52 bis 53°; sie kann also mit der jetzt in Frage stehenden Säure nicht dieselbe sein. Dagegen ist die fette Säure des Chinesischen Talges in mehreren Beziehungen der Margarinsäure ähnlich; sie krystallisirt ganz wie diese, lässt sich unverändert destilliren und giebt eine dem Margarinäther ganz ähnliche Aethylverbindung. Ausser durch die mittelst der Analyse gefundene Verschiedenheit der Zusammensetzung unterscheiden sich diese beiden Säuren, obwohl nur wenig, durch den Schmelzpunkt; dazu kommt noch, dass die Lipyloxydverbindung der neuen Säure in möglichst reinem Zustande den Schmelzpunkt bei + 60° hat, wozu das Margarin nicht zu bringen ist; und das Bleisalz der neuen Säure bei + 112° schmilzt, während margarinsaures Bleioxyd erst bei + 172° schmilzt.

Der Zusammensetzung nach nähert sich die Säure des Chinesischen Talges ziemlich nahe der Palmstearinsäure; in wasserhaltigem Zustande enthält letztere 0,63 p. C. Kohlenstoff und 0,10 p. C. Wasserstoff mehr. Es könnte wohl möglich sein, dass ich bei der Verbrennung der Säure zu wenig Kohlenstoff erhalten habe, und dass beide Säuren also dieselbe Zusammensetzung haben, in der That hat auch das Silbersalz Resultate geliefert, die der Formel $C_{32}H_{36}O_3$ (wasserfreie Palmstearinsäure) besser entsprechen als der Formel $C_{30}H_{29}O_3$. Da aber andere Verbindungen der letzteren Formel gut entsprachen und das erwähnte Salz nicht leicht vollkommen rein zu erhalten war, so habe ich die angeführte Formel als die wahre angenommen. Dass indessen beide Säuren durchaus nicht identisch sind, ergiebt sich unter Anderem daraus, dass die Säure des chinesischen Talges sich bei + 260° in der Luft gar nicht verändert, während die Palmstearinsäure unter solchen Umständen in Palmitonsäure sich würde verwandelt haben.

Die fette Säure des chinesischen Talges ist also neu. Ich schlage für dieselbe, nach der Berzelius'schen Benennungsweise der fetten Säuren, den Namen Stillistearinsäure vor. Wer denselben übelklingend findet, könnte die Säure vielleicht Chinatalgsäure nennen.

Stillistearin. Es ist früher erwähnt worden, dass der Talg, welcher bei + 37° schmilzt, beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sich als eine weisse körnige Masse absetzt, während ein flüssiges Fett in der Auflösung bleibt; aber durch wiederholtes Umkrystallisiren kann der Schmelzpunkt kaum erhöht werden. Der Talg aus den Fruchtschalen, welcher weniger Oel enthält, kann durch Umkrystallisiren bis zum Schmelzpunkt + 48° gebracht werden, aber nicht weiter. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man aber aus dem Talge ein Stearin, das erst bei + 60° schmilzt; dieses Stearin ist jedoch nicht vollkommen frei von Elain, denn die daraus abgeschiedene Säure erreicht den Schmelzpunkt + 61—62° erst durch Umkrystallisiren. Die Menge des eingemengten Elains ist dennoch äusserst gering. Das Stearin wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, wobei:

I. 0,5207 desselben 1,4433 Kohlensäure und 0,5693 Wasser;
II. 0,4339 „ 1,1979 „ „ 0,4745 „

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
33 C	75,88	75,68	75,38
31 H	11,85	12,13	12,13
4 O	12,27	12,19	12 49

oder 1 Aeq. Lipyloxyd C_3H_2O verbunden mit 1 Aeq. wasserfreier Säure $C_{30}H_{29}O_3$.

Stillistearinsaures Natron wurde dargestellt durch Digestion der Säure mit schwacher Natronlauge. Dabei wurde eine fast wasserklare, kleisterähnliche Flüssigkeit erhalten, die bei Abkühlung zu einer Masse langer, haarfeiner, seidenglänzender Krystallnadeln gestand. Das Salz löst sich in 10 Th. kochendem Alkohol; die Auflösung gesteht zu einer Gelatina beim Abkühlen, worin nach einigen Stunden Zeichen von Krystallen sich bilden; aus einer Auflösung, die mehr Alkohol enthält, setzen sich schillernde nadelförmige Krystalle sogleich ab. In wenig Wasser löst sich dieses Salz klar; durch Zusatz von mehr Wasser wird die Auflösung getrübt und es setzt sich saures Salz ab.

Stillistearinsaures Bleioxyd wird leicht bereitet, wenn man fein geriebenes Bleioxyd mit der Säure zusammenschmilzt und den Ueberschuss der Säure durch Aether wegnimmt. Das Salz bildet eine wachsähnliche, zu pulverisirende, weisse Masse, die bei 112° schmilzt und in Alkohol und Aether fast unlöslich ist.

1,1725 des bei + 100° getrockneten Salzes gaben bei Luftzutritt verbrannt 0,3228 Bleioxyd und 0,0506 metallisches Blei = 0,0545 Oxyd; im Ganzen also 0,3773 Bleioxyd oder 32,18 p. C. Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

	Berechnet.	Gefunden.
Säure	67,65	67,82
Bleioxyd	32,35	32,18.

Stillistearinsaures Silberoxyd. Die alkoholische Auflösung des Natronsalzes mit einer alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gemischt, gab einen weissen, käseähnlichen Niederschlag, welcher durch Waschen mit heissem Alkohol gereinigt werden konnte. Noch feucht wird dieser Niederschlag im Sonnenlichte bald geschwärzt; im trocknen Zustande langsamer. Er bildet ein feines, sehr lockeres Pulver, löst sich in Ammoniakflüssigkeit beim Erwärmen und setzt sich beim Erkalten in undeutlichen Schuppen ab. Die analytischen Versuche mit diesem Salze gaben nicht vollkommen befriedigende Resultate,

welches in der Schwierigkeit das Salz rein und von konstanter Zusammensetzung zu erhalten seinen Grund haben mag.

Beim Glühen des Salzes zur Bestimmung des Silberoxyds wurden 31,64, 31,49, 31,97 p. C. erhalten; dass aber dieser Gehalt zu niedrig ist, lässt sich daraus schliessen, dass bei der Operation eine kleine Portion des lockeren Salzes immer von den weggehenden Verbrennungsprodukten mitgeführt wurde; in drei andern Versuchen wurden daher noch niedrigere Resultate erhalten, welche von einander bedeutend abweichen.

I. 0,5296 aus Ammoniak krystallisirte Salz gaben 1,0203, Kohlensäure und 0,4106 Wasser;

II. 0,4024 nicht krystallisirtes Salz gaben 0,7681 Kohlensäure und 0,3165 Wasser.

III. 1,2977 Grm. Silbersalz, aus Ammoniakseife gefällt, gaben 0,520 Chlorsilber = 0,4204 Silberoxyd = 32,39 p. C.

		Gefunden.		
	Berechnet.	I.	II.	III.
30 C	51,64	52,59	52,11	—
29 H	8,30	8,58	8,72	—
3 O	6,86	—	—	—
AgO	33,20	—	—	32,39.

Stillistearinsaures Aethyloxyd lässt sich auf die gewöhnliche Art darstellen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Auflösung der Säure. Dieser Aether ist dem Margarinäther sehr ähnlich, schmilzt bei + 22° und fliesst wie ein Oel, gesteht aber bei der Abkühlung krystallinisch. In erhöhter Temperatur lässt er sich unverändert überdestilliren. Bei den damit angestellten Verbrennungsversuchen habe ich keine übereinstimmenden Resultate erhalten können; und Mangel an Material hat mich verhindert, weitere Untersuchungen damit anzustellen.

Nachschrift. Als dieses schon geschrieben war, erfahre ich aus dem 47. Bde. dieses Journals, S. 240, dass R. D. Thomson und Wood, einer wie es scheint vorläufigen Untersuchung zufolge, die fette Säure des chinesischen Talges als Margarinsäure mit einer geringen Menge Stearinsäure ansehen. Die von Denselben untersuchte Säure schmolz bei + 68°; sie dürften also

eine andere Art von Talg untersucht haben als den, welcher bei meiner Untersuchung als Material diente, denn nie konnte der Schmelzpunkt der von mir beschriebenen Säure über + 62° gebracht werden.

XLIV.

Ueber einen Homologen des Traubenzuckers, die Dulcose.

Von

A. Laurent.

(*Compt. rend. XXX, 41.*)

— — Das Sarcosin, Leucin und Glycocoll sind drei Stoffe, welche man aus dem Muskelfleisch darstellt, und die viele Analogie unter einander zeigen. Die Zusammensetzung die man ihnen zuschrieb, stellte sie nicht als Homologe dar; Gerhardt und ich stellten mit beiden letztern neue Analysen an, und fanden sie in der That homolog. Die Schweinegalle enthält eine Säure, welche homolog ist der aus der Rindsgalle. Aus der Salicylsäure und der Anissäure entstehen zwei Reihen von Verbindungen; die Ausgangspunkte sind nach den von mir und Gerhardt corrigirten Zusammensetzungen homolog; Cahours hat gezeigt, dass alle ihre Derivate homolog bleiben. Das Alkali des Thee's, und das der Cacao sind gleichfalls homolog.

Das Mannit zeigt grosse Analogie mit dem Erythromannit, welches Stenhouse aus gewissen färbenden Flechten erhalten hat. Dieser Chemiker hat demselben eine Zusammensetzung zugeschrieben, welche keine Homologie mit dem Mannit erkennen lässt. Gerhardt vermuthete eine geringe Incorrektheit in der Analyse*) und nimmt an, dass man beide für homolog halten müsse. Aber bei dieser Annahme ist man auch genöthigt anzunehmen, dass die Stickstoffsäure mit dem Erythromannit ein Sexnitrerythromannit liefere, eine Verbindung, die ohne Analogie ist. Herr Strecker zeigt aber nun, dass das Mannit gleich-

*) *Comptes rend. des travaux de Chimie LII. 1850.*

falls ein Sexnitromannit, und nicht ein Quinquenitromannit erzeuge*) wie man es früher angenommen hatte.

Dies sind homologe Verbindungen, die in neuster Zeit aufgefunden sind; die Zahl derselben kann ich durch ein neues Beispiel vermehren: es ist dies eine neue Art Zucker, welche ich von Herrn Soubeiran erhalten habe, und die aus Madagascar stammt; der Ursprung ist nicht bekannt; die Verbindung krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, besitzt einen schwachen süssen Geschmack, und verbreitet auf glühende Kohlen geworfen, den Geruch wie Zucker. Die Zusammensetzung ist homolog dem Traubenzucker. Des Krystallwassers beraubt durch Schmelzung besteht der Stoff aus

$$C_{14}H_{28}O_{12}\,^{**})$$

zieht man ab

$$\frac{-\ C_{2}H_{4}}{C_{12}H_{24}O_{12}.}$$

Dies ist Traubenzucker. In Wasser gelöst, nimmt er 3 Aeq. Wasser wieder auf.

Wie der Traubenzucker spielt die Dulcose die Rolle einer schwachen Säure; sie kann 4 Atome Wasserstoff auswechseln gegen 4 Atome Baryum, und dann eine krystallisirbare Verbindung liefern

$$C_{14}H_{24}Ba_{4}O_{12} + 14H_{2}O\,^{***})$$

Interessant ist die Einwirkung der Stickstoffsäure; man weiss, dass die grosse Klasse der Homologen von nCH_2 durch die oxydirenden Mittel homologe Säuren aus dieser Reihe liefern. Man weiss gleichfalls, dass die Stickstoffsäure aus dem Traubenzucker Zuckersäure, aus dem Gummi und Milchzucker Schleimsäure, der Zuckersäure isomerisch, erzeugt. Die Dulcose giebt mit Stickstoffsäure in gleicher Weise Schleimsäure.

Nach den Versuchen von Herrn Biot polarisirt die Dulcose nicht das Licht; nach denen von Soubeiran erleidet sie keine geistige Gährung.

---

*) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXIII, 59.

**) Nach der Gerhardt'schen Bezeichnung.

***) Nach der gewöhnlichen Bezeichnung.

XLV.

ildung der Bernsteinsäure durch Oxydation der Buttersäure.

Von

Dessaigne.

(Compt. rend. XXX, 50.)

Gerhardt hat in seiner organischen Chemie darauf auferksam gemacht, dass entsprechend der Reihe einbasischer tter Säuren, deren allgemeine Formel $CmHmO_4$ ist, man eine eite Reihe zweibasischer Säuren aufstellen kann, die ausgeückt werden durch $CmHm-_2O_8$ fast alle Säuren dieser zwei rallelen Reihen erzeugen sich gleichzeitig, wenn man durch lpetersäure die fetten Körper oxydirt, die ein hohes Aequivant besitzen, und man sieht leicht, dass ein jedes Glied der eibasischen Reihe gebildet ist durch eine einfache Oxydation s ihm entsprechenden Gliedes aus der einbasischen Reihe; enn man indessen die Essigsäure und Oxalsäure ausnimmt, so eibt die Möglichkeit dieser Umwandlung noch zu beweisen.

Der Buttersäure aus der Reihe der fetten Säuren entspricht s der Reihe der zweibasischen die Bernsteinsäure.

Buttersäure $C_8H_8O_4$

Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$.

Die letztere aus ersterer durch Oxydation zu erhalten, ist ir in der That gelungen; ich destillirte 30 Grm. reiner Butrsäure, erhalten durch Gährung von Fleisch und Stärke, mit m doppelten ihres Volumens an Salpetersäure von 1,40 spec. w.; die Dämpfe der Buttersäure mussten sich in dem Appate verdichten, und wieder zurückfliessen; die Salpetersäure rde nach und nach hinzugesetzt. Obwohl das Gefäss stets it rothen Dämpfen erfüllt war, so war die Reaction doch sehr gsam, und noch nach 240 Stunden war sie nicht vollendet. e Flüssigkeit wurde nun abdestillirt, es blieb ein krystallinier Rückstand der mit einer hygroskopischen Substanz durchungen war, die sich nicht im Wasserbade verflüchtigen liess. ırch Wasser zwischen Papier konnte sie ziemlich vollkommen ıtfernt werden. Die krystallisirte Säure besass alle Eigenschaf-

ten der Bernsteinsäure; das Silberoxydsalz wurde analysirt; 0,471 liessen beim Glühen 0,303 Silber, oder 64,33%; nach der Formel hätten es 65,05% sein müssen.

XLVI.
Einwirkung des Kalis auf das Caseïn.

Von

Adolph Wurtz.

(*Compt. rend. XXX, 9.*)

Wenn man Caseïn mit concentrirter Kalilauge kocht, so löst es sich nach und nach auf, indem eine beträchtliche Menge Methylamin *) sich entwickelt.

Man kann die flüchtige Basis sehr leicht condensiren, wenn man die ammoniakalischen Dämpfe in einen leeren Recipienten leitet, in welchem sich etwas Wasser befindet. Mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, giebt das Destillationsprodukt ein in heissem absoluten Alkohol lösliches Salz, welches beim Erkalten in Blättchen krystallisirt. Mit Platinchlorid liefert es ein in heissem Wasser lösliches, orangerothes Doppelsalz, welches in Körnern anschiesst.

0,6755 Grm. gaben 0,162 Grm. Wasser und 1,30 Kohlensäure = 2,6% H. 5,2% C.

0,4575 Grm. gaben 0,191 Grm. Platin. = 41,7%.

Die Substanz ist also in der That Methylamin; das Doppelsalz enthält nach der Berechnung 2,5% H, 5,0% C. und 41,5% Pt.

Bei seiner interessanten Untersuchung über das Caseïn hat Rochleder die Einwirkung des Chlors auf dasselbe untersucht; er fand dabei die Entstehung einer Basis, die er Formylin nannte, und der er die Zusammensetzung C_2H_4N zuschrieb. Die Zusammensetzung des Chlorplatindoppelsalzes dieses Körpers stimmt vollkommen mit der des Methylaminsalzes überein, so dass es

---

*) Dies. Journ. XLVIII, 238.

sehr wahrscheinlich ist, die Zusammensetzung des Formylins sei eigentlich C_2H_5N, und es sei identisch mit dem Methylamin.

Die Identität des Methylamins und Formylins ist durch Herrn Rochleder selbst später aufgefunden worden (Annalen der Chemie und Pharmacie LXXIII, 56); die Zusammensetzung des Caseïns ist nach ihm dann:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 = C_2N, C_2H_5N, C_{12}H_5N_2O_4.$$

XLVII.

Ueber die wasserfreie Salpetersäure.

Von

H. Deville

Dekan der Fakultät der Wissenschaften zu Besançon.

(Mit Abbildungen auf Taf. I.)

(Ann. de chim. et de phys. XXVIII, 241.)

Die Geschichte der Salpetersäure und das Studium der Eigenschaften derselben findet man in den Handbüchern der Chemie auf das Vollständigste beschrieben. Es wäre unnütz, darüber auch nur ein Wort zu verlieren. Es ist bekannt, dass die meisten Versuche, das wirksame Princip des Scheidewassers zu isoliren, mit demselben selbst angestellt wurden, dass man durch Anwendung aller in der Wissenschaft bekannten Mittel dasselbe mehr und mehr zu concentriren suchte. Durch die schönen Versuche von Pelouze fand man ein Mittel, das Monohydrat der Salpetersäure von der grössten Reinheit darzustellen, dieses Monohydrat aber zersetzt sich von selbst und der unzersetzt gebliebene Theil enthält eine grössere Menge Wasser, als die ursprüngliche Substanz enthielt. Bisher zweifelte man an der Möglichkeit, der Salpetersäure das letzte Aequivalent Wasser zu entziehen, da dies selbst durch die am meisten hygroskopischen Substanzen nicht gelang. Daraus schien hervorzugehen, dass die Salpetersäure das Wasser mit weit mehr Hartnäckigkeit zurückhält, als z. B. die Phosphorsäure. Diese Behauptung war aber keineswegs gerechtfertigt. Es war mir da-

ran gelegen nachzuweisen, was an derselben Wahres sei. Die reine Phosphorsäure ist aber weit schwieriger darzustellen, als man gewöhnlich annimmt. Durch Verbrennen des Phosphors in trockner Luft, vermittelst des Apparates von Delalande, erhält man Phosphorsäure, die stets mit etwas Phosphor oder phosphoriger Säure verunreinigt ist. Ich habe nachgewiesen, dass die schönsten Präparate des Handels, eben so wie die von mir mit der grössten Sorgfalt dargestellten, von den beiden genannten Körpern nicht frei sind. Ich musste deshalb zu einer bessern Methode meine Zuflucht nehmen. Ich versuchte ein passendes phosphorsaures Metallsalz, vermittelst eines Chlorstroms durch Hitze zu zersetzen. Die von mir gemachten Beobachtungen hinsichtlich des Verhaltens der wasserfreien Salpetersäure in der Wärme liessen erwarten, dass dieselbe durch die Einwirkung der concentrirtesten Salpetersäure auf vollkommen reine Phosphorsäure darzustellen sei.

Wenn die Existenz der wasserfreien Salpetersäure nicht von den meisten Chemikern als etwas ganz Unwahrscheinliches betrachtet worden wäre, so hätte man sicherlich versucht, sie auf irgend eine bekannte Weise aus den wasserfreien Salzen, die sie mit gewissen Metalloxyden bildet, abzuscheiden. Untersuchungen, die dem Gegenstand vorliegender Abhandlung fremd sind, machten in mir die Ansicht rege, dass man auf diesem Wege ein interessantes Resultat erreichen müsse. Natürlich wählte ich solche salpetersaure Salze, die leicht und ohne die geringste Zersetzung getrocknet werden konnten. Das salpetersaure Silberoxyd enthält kein Krystallwasser; enthält dasselbe einen kleinen Ueberschuss an Säure, was schwierig zu vermeiden ist, so verliert es denselben bei 128° vollständig. Bei 380° erleidet das salpetersaure Silberoxyd keine Veränderung, wenn es rein war; war es aber mit salpetersauren Kupferoxyd verunreinigt, so geht die Zersetzung beider Salze weit unter dieser Temperatur vor sich und man erhält ein unlösliches Pulver, das alles Kupfer und eine nicht unbedeutende Menge von Silber als Oxyd enthält. Mindestens scheint es so, denn das unlösliche Pulver löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwickelung auf. Dieses Faktum steht mit den bekannten Eigenschaften des Silberoxydes in Widerspruch.

Chlorgas ist bei gewöhnlicher Temperatur (8—18°) ohne

nerkliche Einwirkung auf salpetersaures Silberoxyd. Ein mit rocknem Chlorgas angefülltes Gefäss, in welchem sich etwas salpetersaures Silberoxyd befand, hatte sich nach Verlauf von icht Tagen nicht merklich gefärbt und das Metallsalz schien keine Veränderung erlitten zu haben. Erhöht man aber die Temperatur nur einige Augenblicke lang bis auf 95°, so entwickelt sich ein intensiv rother Dampf, der noch fortfährt, sich zu entwickeln, wenn man zu erhitzen aufgehört hat. Ich überzeugte mich, dass eins der Produkte dieser Reaktion wasserfreie Salpetersäure war, die sich bei 95° vollständig zersetzt. Die Bildung derselben geht aber bei einer niedrigern Temperatur (50—60°) vor sich, wenn die Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes durch Chlor unter vorheriger Anwendung von Wärme begonnen hat.

Es bleibt mir noch die Beschreibung des Apparates übrig, vermittelst dessen man sich Salpetersäure leicht und in einer zur Untersuchung hinreichenden Quantität verschaffen kann. Diese Operation, so wie ich sie ausgeführt habe, ist eine der schwierigsten die ich kenne. Die Gründe dafür sind folgende: 1) der darzustellende Körper kann schon in einer Temperatur, die nur wenig höher als die zu seiner Bildung erforderlich ist, nicht mehr bestehen; 2) seine Bildung geht nur sehr langsam vor sich; er besitzt ferner eine sehr grosse Spannung, so dass wenn man bei seiner Darstellung überschüssiges Chlor anwendete, das Gas fast allen Säuredampf mit fortreisst; 3) in Folge der grossen Leichtigkeit, mit welcher sich die wasserfreie Salpetersäure zersetzt, ist dieselbe stets von einer flüssigen Säure begleitet, die viel von der gasförmigen löst und von welcher sie sogleich nach der Condensation getrennt werden muss; 4) die Salpetersäure greift den Kautschuk so heftig an, dass eine Kautschukröhre, wenn man sie anwenden wollte, höchstens eine Stunde dauern würde. Alle Stücke des Apparates müssen deshalb von Glas und an der Lampe zusammengeblasen sein. Um alle diese Schwierigkeiten zu überwinden, blieb ich bei folgendem Apparat stehen, mit welchem ich constante Resultate erhielt.

Das Chlor befindet sich in einem grossen gläsernen Ballon *B*, (Fig. 3 auf Taf. I.) mit engem Hals und von 24 Liter Capacität; das Chlor wird durch die Schwefelsäure in der Flasche *A* ausgetrieben. Die Uröhren *C* dienen zum Reinigen und voll-

ständigen Trocknen des Gases. Die U förmig gebogene Röhre *D* enthält das getrocknete salpetersaure Silberoxyd und befindet sich in einem mit Wasser angefüllten Gefässe, auf dessen Oberfläche sich, um das Verdampfen zu vermeiden, eine mehrere Millimeter dicke Schicht von Oel befindet. Das Gefäss wird vermittelst einer Weingeistlampe mit constantem Niveau *G* erwärmt. Ein zweites Rohr *H* schliesst sich an das erste an; es befindet sich in einem Frostgemisch und dient als Condensator; an seinem untersten Theile ist es mit einem Reservoir *J* versehen, in welchem sich die flüssigen Produkte der Operation condensiren. Ein drittes zweimal gebogenes Rohr *J* leitet die nicht condensirten Gase in einen mit Schwefelsäure angefüllten Liebig'schen Apparat *K*; von da aus begeben sich die Gase in eine kleine Wanne, deren Wasser zur Absorption ein wenig alkalisch gemacht worden ist. Es ist zu bemerken, dass die Röhren *D* und *H*, eben so wie die gebogene Röhre *J* unter sich vor der Lampe verbunden worden sind.

Es wird nothwendig sein, in einige Details hinsichtlich der Handhabung dieses Apparates einzugehen; sie beziehen sich jedoch nur auf diejenigen, die meine Versuche zu wiederholen beabsichtigen.

Der Ballon *B* muss mit einem Korkpfropfen verschlossen werden, dessen Oberfläche vollkommen mit geschmolzenem Kautschuk bedeckt ist. Der Kautschuk wird durch trocknes Chlorgas nicht angegriffen, wohl aber und in sehr kurzer Zeit durch feuchtes. Die Röhren *c* und *d* gehen bis auf den Boden des Ballons, die Röhre *e* aber führt nun bis in das Innere des Ballons. Die Röhre *d* muss ziemlich dick sein. Der Ballon wird mit Schwefelsäure gefüllt, indem man das äussere Ende der Röhre *d* in ein mit Schwefelsäure angefülltes Gefäss taucht und sich der Röhre *d* wie eines Hebers bedient, den man durch Saugen bei *e* in Gang bringt, nachdem man die Oeffnung der Röhre *c* mit dem Finger verschlossen hat. Ist der Ballon mit Schwefelsäure angefüllt, so lässt man durch das Rohr *e* reines und trocknes Chorgas einströmen, das allmählich die Schwefelsäure verdrängt und dieselbe durch das Rohr *d* auszuströmen zwingt.

Die Röhren *C* enthalten mit Schwefelsäure getränkten Bimstein. Hat man Grund, die Gegenwart von etwas Chlorwasser-

stoffsäure in dem angewendeten Chlor, zu vermuthen, so kann man eine dritte mit vollkommen gesättigtem Chlorkalk gefüllte Röhre anbringen.

Bei der Füllung der Röhre *D* mit salpetersaurem Silberoxyd, sind einige Vorsichtsmassregeln nöthig. Nachdem das Salz gereinigt und so viel als möglich von der überschüssigen Säure befreit worden ist, bringt man es in die beiden Schenkel der Röhre, die sich in einem bis auf 180° erwärmten Oelbade befindet. Diese Temperatur darf nicht überschritten werden, da meinen Beobachtungen zu Folge, das salpetersaure Silberoxyd bei 191° schmilzt. Zu gleicher Zeit lässt man durch das Rohr *J* einen Strom vollkommen trockne und reine Kohlensäure einströmen, wodurch die letzten Spuren von Feuchtigkeit und Säure die noch vorhanden sind, weggenommen werden. Ich wendete stets 400—500 Grm. salpetersaures Silberoxyd auf einmal an.

Die anderen Theile des Apparates bedürfen kaum einer Beschreibung. Das mit Schwefelsäure angefüllte Gefäss *A* ist mit einem Heber versehen, dessen Ausströmen durch die Röhre *a* constant gemacht und gemässigt wird.

Das Gefäss *E* ist von Kupfer oder Gusseisen und mit Wasser angefüllt, auf dessen Oberfläche sich eine Oelschicht befindet. Die Oelschicht darf nicht verabsäumt werden, wenn man den Alkohol schonen, eine constante Temperatur erzeugen, und die Ueberwachung des Apparates fast auf Null reduciren will. Noch besser ist es, wenn man die Lampe und das Gefäss selbst mit Ziegelsteinen umgiebt.

Das Frostgemisch endlich, das aus einigen Kilogrammen Eis und der verhältnissmässigen Menge Kochsalz besteht, kann vier und zwanzig Stunden lang benutzt werden, wenn man die Vorsicht braucht, das Gefäss in ein anderes, blechernes mit doppelten Wänden zusetzen. Auf diese Weise umgiebt man das kalte Gefäss mit einer Luftschicht, welche die Wärme schlecht leitet und die Bildung von Reif auf der erkalteten Oberfläche verhindert. Es ist bekannt, dass der Reif bei seiner Bildung beträchtliche Wärmemenge entwickelt.

Die äussere Mündung des Rohres *D* ist auf das innigste mit dem Rohr *f* verbunden, welches das Chlor durch ein Kautschukrohr zuführt. Um so viel als möglich die Berührung zwi-

schen dem Kautschuk und den Dämpfen der Salpetersäure zu vermeiden, ziehe ich das offene Ende der Röhre *D* vor der Lampe aus, so dass dasselbe in die weitere Röhre *g* eingeführt werden kann, welche an das das Chlorgas zuführende Rohr *f* angelöthet ist. Zwischen die beiden concentrischen Oberflächen des Glases bringe ich gut zusammengedrückten Asbest, und um das Ganze herum lege ich die Kautschukröhre (Siehe Fig. 4.)

Wenn alle Theile des Apparates gehörig mit einander verbunden sind, leitet man langsam Chlorgas durch den Apparat und erhitzt das Wasserbad bis auf 95°. Der Apparat füllt sich mit dunkelrothen Dämpfen an und man erniedrigt die Temperatur bis auf 55—60°, auf welchem Punkte sie constant erhalten wird. Man wendet ein Gemenge von Eis- und Kochsalz an, das die Temperatur des Condensators bis auf —21° erniedrigt, obgleich die Säure sich schon bei höherer Temperatur niederschlägt. Wenn die Säureentwickelung rasch vor sich geht, so sieht man die Säure an allen denjenigen Stellen krystallisiren, die nicht in das Frostgemisch tauchen, obgleich ihre Temperatur eben so wie die der umgebenden Luft 70—80° betrug. Bei guter Abkühlung aber vermeidet man allen Verlust.

Das Ausströmen der Schwefelsäure, die das Chlorgas austreibt wird dergestalt regulirt, dass in 24 Stunden ungefähr $2\frac{1}{2}$ Liter ausströmen. Die Höhe des Dochtes in der Weingeistlampe wird gehörig beachtet, so dass die Wärme ununterbrochen 50—60° betrage. So lässt man nun den Apparat im Gange, ohne etwas anderes dabei zu thun, als von Zeit zu Zeit das Frostgemisch zu erneueuern. Man unterbricht sogleich, wenn der Condensator durch Salpetersäure verstopft sein sollte, was vorkommt, ehe derselbe angefüllt ist. Durch Erwärmen der Wände lässt sich ein Kanal bilden, durch welchen die Gase abströmen können.

Wenn die Operation gut geht, so wird alles Chlor absorbirt, und man kann ein Volumen Sauerstoff auffangen, das ziemlich die Hälfte von dem des absorbirten Chlors beträgt. Die Salpetersäure setzt sich in Form vollkommen durchsichtiger und regelmässiger Krystalle ab, von denen jede Dimension mehr als einen Centimeter beträgt. In Bezug auf ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit lassen sie sich mit dem Bergkrystall vergleichen. Die Quantität der in der kleinern Kugel des Condensators ange-

sammelten Flüssigkeit ist fast null zu nennen. Ich fand, dass die Sauerstoffentwickelung mit der Bildung der sauren Flüssigkeit variirt. Die Schwefelsäure, welche die Wände der Röhre benetzt, bildet, in dem sie sich mit den salpetersauren Dämpfen verbindet, farrenkrautähnliche Krystallisationen.

Während der Operation muss man öfters nach der Kautschukröhre sehen, welche den Chlorapparat mit der Röhre *D*, und der Condensationsapparat *H* mit dem Liebig'schen Apparat *K* verbindet.

Nach beendigter Operation trennt man den Condensator von den Röhren *D* und *J* und dreht denselben auf die Weise herum, dass die Flüssigkeit im Reservoir *I* durch die Röhre *J* ausströmen kann. Man verbindet darauf mit dem Rohr *D* einen Kohlensäureapparat. Die gefärbten Dämpfe werden bei dieser verkehrten Lage des Condensators (die in der Kugel *I* enthaltenen Dämpfe sind nämlich schwerer als Kohlensäuregas) ausgetrieben. Darauf bringt man die Mündung der Röhre *J* einen gewogenen Apparat (siehe Fig. 5), der in einer ausgezogenen Spitze *h* endigt und mit einer trichterförmigen Röhre *i* beginnt. Die Röhre 7 (Fig. 2) muss einige Centimeter tief in die Oeffnung *i* des Apparates *hi* (Fig. 5) eindringen. Der Zwischenraum zwischen beiden Röhren muss mit Asbest ausgefüllt und das Ganze mit einem Kautschukrohr umgeben sein. Der Apparat *hi* wird in ein Frostgemisch, das eine Temperaturerniedrigung von —21° hervorbringt, getaucht und in den Condensator, der in seine ursprüngliche Lage zurückgebracht worden ist, ein neuer Strom Kohlensäuregas geleitet, welcher die Salpetersäure des Condensators in den abgekühlten Apparat *hi* treibt, in welchem sie sich in deutlichen und glänzenden Krystallen absetzt. Zur gehörigen Zeit schliesst man den Apparat *hi* vor dem Löthrohre an der Oeffnung *h* und in der Mitte des ausgezogenen Theils. Wenn diese letzte Operation schnell und geschickt ausgeführt wurde, so färben die entstehenden rothen Dämpfe die Atmosphäre in dem Apparate kaum. Durch die Gewichtszunahme des Apparates erfährt man die Quantität der darin enthaltenen Substanz.

Wie schon angegeben, setzt sich die Salpetersäure in Gestalt grosser, sehr deutlicher Krystalle (gerader rhombischer Säulen) ab. Die grössten Exemplare stellten vierseitige Prismen dar (Fig. 6; *j*), deren Kanten Winkel von 60 und 120° bildeten.

Die anderen sind sechseitige Säulen, die sich in eine horizontale Fläche endigen (Fig. 6, *L* stellt einen dieser Krystalle unter dem Mikroskope dar, der schattirte Theil erschien undurchsichtig). Einer genaueren Bestimmung ist diese Substanz nicht fähig, da sie ohne gänzliche Zerstörung nicht aus dem Rohr entfernt werden kann. Aus demselben Grunde können die physikalischen Eigenschaften der Salpetersäure nur annähernd angegeben werden. Taucht man ein Gläschen, das Krystalle von Salpetersäure enthält, in Wasser, welches man allmählich erhitzt, so bemerkt man, dass die Krystalle zwischen 29 und 30° schmelzen und die Flüssigkeit zwischen 45 und 50° zu sieden beginnt. Zu derselben Zeit färbt sich die Atmosphäre, was auf eine theilweise Zersetzung deutet; denn diese Färbung bleibt selbst dann noch, wenn man das Gefäss in ein Frostgemisch taucht, wo sich von Neuem die Salpetersäure in Gestalt sehr deutlicher Krystalle condensirt.

Die mit Salpetersäure angefüllten Gefässe liessen sich ohne Veränderung in einem nicht sehr hellen Zimmer, dessen Temperatur nie über 8° stieg, einen Monat lang aufbewahren; darauf wurden die Krystalle sehr schnell flüssig, ohne dass man einen Grund auffinden konnte, und zersprengt ihre Hülle unter Explosion. Ein solches Gefäss, das während des Monat Aprils einige Stunden lang bei 25° der Sonne ausgesetzt wurde, zerbrach nicht und nur ein Theil der darin enthaltenen Säure war flüssig geworden. Kurze Zeit darauf fand Explosion statt. Sehr reine Proben, welche Dumas der Akademie vorzeigen wollte, ertrugen den Transport von 100 Lieues nicht und explodirten, nachdem sie einige Tage in einem geheizten Zimmer aufbewahrt worden waren. Die Salpetersäure ist demnach eine Substanz, mit der sehr vorsichtig umgegangen werden muss. Nachdem was ich beobachtet habe, möchte man glauben, dass die Zersetzung freiwillig und mit der Zeit unter allen Umständen stattfindet.

Wasser verbindet sich mit der Salpetersäure unter Freiwerden von Wärme und ohne Gasentwickelung; es findet eine einfache Auflösung statt.

Trocknes Ammoniakgas zersetzt die Salpetersäure sehr schnell, es bilden sich salpetrige Dämpfe und ein weisses Salz,

das ganz oder mindestens fast ganz aus salpetersaurem Ammoniak besteht.

Wenn die Säure und das Alkali nur ausserordentlich langsam mit einander in Berührung kommen, so findet die Erzeugung von rothen Dämpfen nicht statt. Vielleicht bildet sich hier eine Verbindung des Ammoniaks mit der wasserfreien Salpetersäure.

Die Analyse der Salpetersäure ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Ich zersetzte sie mittelst metallischen Kupfers, auf die gewöhnliche, nur wenig abgeänderte Weise.

Das Verbrennungsrohr ist an beiden Enden (Fig. 7) offen. Man füllt dasselbe mit Kupferdrehspähnen bis zum Punkte *l* an, bringt dann vorsichtig die Kugel mit der Säure in das Rohr, bedeckt dieselbe mit Kupfer, legt einen Glasstab, der an den einem Ende bei *M* die angedeutete Form besitzt, in die Röhre und füllt letztere schichtenweise mit Kupfer und mit zweifach-kohlensaurem Natron an. Das Rohr wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen der Glasstab mit Leichtigkeit geht. Das Ganze wird darauf mit einem konischen Kautschukrohr umgeben, das hermetisch verschliesst, jedoch erlaubt, den Glasstab, behufs des Zerbrechens des Apparates zu bewegen. Wenn man das Rohr leer pumpt, so tritt der Glasstab wegen der Elasticität des Kautschuks zurück, und der Apparat würde unfehlbar zerbrechen, wenn man den Glasstab vor dem Auspumpen nicht befestigte. Es versteht sich, dass die Kupferdrehspähne bei *l p* lebhaft roth, und das Kupfer bei *n* dunkelroth glühen müsse, ehe man die Kugel zerbricht. Die Operation ist sehr schwer zu leiten; man erleichtert sich dieselbe, wenn man etwas feuchtes kohlensaures Natron anwendet. Es condensirt sich ein wenig Wasser um den Apparat herum und wenn später sich die Salpetersäure damit verbindet, wird letztere weniger flüchtig.

Die zur Analyse angewendeten Proben müssen mit der grössten Sorgfalt ausgesucht und unter dem Mikroskop betrachtet worden sein; so wie sich die geringste Spur von Flüssigkeit oder von unförmlichen Krystallen darin befinden, müssen dieselben bei Seite gelegt werden. Ohne diese Vorsichtsmassregel *findet man stets etwas* zu wenig Stickstoff.

Die Resultate der Analyse waren:

I. 547 Milligrm. Salpetersäure gaben 116 Kubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 757 Millimeter Druck und 5,2° Temperatur.

II. 879,8 Milligrm. gaben 187,5 Kubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 744 Millimeter und 7°.

	Versuch. I.	Versuch. II.		Theorie.
Stickstoff	25,9	25,4	N	25,9
Sauerstoff	74,1	74,6	O_5	74,1
	100,0	100,0		100,0.

In einem kleinen Trichter, der in eine Spitze ausgezogen und verschlossen war, brachte ich einen Asbestpfropfen, darauf eine Schicht Silberoxyd und Wasser. Als ich über diesem Wasser die Spitze eines Apparates öffnete, der 356,3 Milligramm Salpetersäure enthielt, so löste sich dieselbe auf und verband sich mit einer äquivalenten Menge Silberoxyd. Durch Abbrechen des ausgezogenen Theiles des Trichters wurde die Lösung durch Asbest filtrirt. Der Apparat und der Trichter wurden sorgfältig abgewaschen, und das erhaltene Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Ich erhielt 935 Milligrm. Chlorsilber.

	Versuch.		Theorie.
Salpetersäure	32	NO_5	31,8
Silberoxyd	68	AgO	68,2
	100		100,0.

IV. Das auf dem Trichter befindliche Silberoxyd war in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslich; der mit verdünnter Säure, dann mit Ammoniak gewaschene Asbest gab an letzteres nichts ab, woraus hervorgeht, dass die analysirte Substanz kein Chlor enthält.

V. Ein Apparat, der 478,2 Milligrm. Salpetersäure enthielt wurde in Wasser, das durch Ammoniak etwas alkalisch gemacht worden war, geöffnet. Das Wasser füllte den Apparat vollständig an. Die Lösung wurde mit vollkommen reinem Baryt und dann mit einem Kohlensäurestrom behandelt; beim Abdampfen gab die Flüssigkeit Krystalle von salpetersaurem Baryt, die bis auf 170° erhitzt 1136 Milligramme wogen und 1016 Milligramme schwefelsauren Baryt gaben.

	Versuch.		Theorie.
Salpetersäure	41,8	NO_5	41,7
Baryt	58,2	BaO	58,3
	100,0		100,0.

Alle diese Resultate führen darauf, dass die Zusammensetzung und die Sättigungscapacität der analysirten Substanz Zahlen entspricht, welche der wasserfreien Salpetersäure zukommen, d. h.

N	14
O_5	40
	54.

Die in vorstehender Abhandlung niedergelegten Thatsachen sollen hoffentlich nicht vereinzelt dastehen bleiben. Das Studium der Einwirkung des Chlors und der unterchlorigen Säure auf die Silber- und Quecksilbersalze der organischen Chemie, verspricht die interessantesten Resultate. Ich habe bereits einige Arbeiten in dieser Richtung unternommen und werde sie binnen Kurzem als Fortsetzung gegenwärtiger Abhandlung veröffentlichen.

XLVIII.

Ueber die Zersetzungsprodukte des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser.

Von

Sobrero und ***Selmi.***

(Ann. de chim. et de phys. XXVIII, 210.)

Wenn man in ein mit destillirtem Wasser angefülltes Gefäss schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas zu gleicher Zeit eintreten lässt, so lösen sich beide Gase auf, zersetzen sich gegenseitig und es setzt sich Schwefel ab. Zugleich nimmt die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaktion an und färbt sich durch Aufnahme von Schwefel gelb. Es ist bekannt, dass Wackenroder als Produkt dieser Reaktion Pentathionsäure erhielt. Dieser Chemiker leitete Schwefelwasserstoffgas in Wasser, das vorher durch schweflige Säure gesättigt worden war; er neutra-

lisirte darauf die Flüssigkeit durch kohlensauren Baryt und fällte das Salz mittelst absolutem Alkohol. Es erschien uns von Interesse zu erfahren, ob unter den Säuren der Thionreihe, sich nur die Pentathionsäure durch die erwähnte Reaktion bilde. Zu diesem Zwecke modificirten wir das Verfahren Wackenroders, und liessen zu gleicher Zeit beide Gase und ununterbrochen mehrere Tage lang in ein Gefäss einströmen, das fast ganz mit destillirtem Wasser angefüllt war. Auf diese Weise erhielten wir sehr concentrirte saure Flüssigkeiten, in welchen wir die verschiedenen, darin entstandenen Säuren leicht nachweisen konnten. In verdünnten Flüssigkeiten, wie wir sie nach Wackenroders Methode erhalten haben würden, wäre dies nicht möglich gewesen. Nachdem wir unserm Apparat zusammengesetzt hatten und die Operation einige Stunden lang im Gange gewesen war, wurde die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ausgeschöpft und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde in nicht sehr concentrirten Alkohol gegossen, um den etwa entstandenen unterschwefligsauren Baryt abzuscheiden und darauf zu starkem Alkohol gebracht. Das aus der Flüssigkeit abgesetzte Salz wurde darauf analysirt. Sicher hätten wir durch dieses Mittel stets dieselben analytischen Resultate erhalten müssen, wenn durch die Reaktion beider Gase nur Petathionsäure entstanden wäre. Der Versuch gab aber sehr verschiedene Resultate. Wir erhielten oft Salze, deren Zusammensetzung die eines Gemenges von pentathionsaurem und tetrathionsaurem Baryt war. Bisweilen erhielten wir tetrathionsaurem Baryt, der bei der Analyse die von Fordos und Gelis gefundenen Zahlen gab. Wir fanden nämlich:

			Fordos u. Gelis.
Baryt	38,74	38,65	38,50
Schwefel	32,83	32,68	32,25
Sauerstoff an Schwefel gebunden	19,31	19,55	20,16
Wasser	9,12	9,12	9,09.

Mehrmals erhielten wir, nachdem die mit kohlensaurem Baryt gesättigte Flüssigkeit mittelst Alkohol gefällt, und die geklärte Flüssigkeit in ein unvollkommen geschlossenes Gefäss gebracht worden war, durch langsames Verdunsten prismatische Krystalle, die trotz des Austrocknens etwas Alkohol enthielten; die Verhältnisse zwischen Baryt und Schwefel waren wie die *eines Aequivalentes* des ersten auf $4\frac{1}{2}$ Aequiv. des zweiten, oder

besser 2 Aequiv. auf 9 Aequiv.; diese Zusammensetzung entspricht der des tetrathionsauren Baryts Ludwigs. Unter den Zersetzungsprodukten der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs fanden wir ferner Pentathionsäure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure, niemals aber gelang es uns, die Säure von Langlois nachzuweisen. Es erschien von Interesse, zu zeigen, unter welchen Umständen sich vorzugsweise eine oder die andere der erwähnten Säuren bildet, und sicher muss die Differenz der Produkte von dem relativen Verhältnisse der beiden Gase, ausserdem von der Concentration der Flüssigkeit und von der Temperatur abhängig sein. Es war aber nicht möglich, über diesen Punkt einen positiven Aufschluss zu erlangen.

In der Flüssigkeit, in welcher die beiden Säuren sich zersetzen, entsteht ein reichlicher Absatz von Schwefel; auch in der Flüssigkeit ist eine bedeutende Menge desselben enthalten, der sich aber durch Sättigen mit einem kohlensauren Salze, oder einer starken Base, wie Kali, Natron u. s. w. abscheiden lässt. Der Schwefel, der sich während der Zersetzung der Gase absetzt, ist stets von schöner gelber Farbe, aber bald undurchsichtig, bald durchscheinend bis fast durchsichtig. Nachdem derselbe von der Flüssigkeit durch Filtriren abgeschieden worden ist, reagirt er stark sauer; mit Wasser zusammengebracht, zertheilt er sich darin und bildet eine Milch, aus welcher sich selbst durch mehrere Monate lang fortgesetztes Stehenlassen kein Schwefel absetzt. Mit vielem Wasser zusammengeschüttelt, entsteht eine fast durchsichtige Flüssigkeit. Wenn man zu dieser Schwefelemulsion ein wenig einer Lösung eines neutralen Kali- oder Natronsalzes setzt, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag von Schwefel; sonderbar ist es aber, dass, wenn man ein Natronsalz zum Fällen angewendet hat, der Schwefel, die Eigenschaft, sich in Wasser zu zertheilen, nicht eingebüsst hat. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die Flüssigkeit, welche das Natronsalz enthält, abzugiessen, und den Niederschlag mehreremale mit destillirtem Wasser zu waschen, beim zweiten bis dritten Auswaschen setzt sich der Schwefel nicht mehr ab. Wenn man im Gegentheil ein Kalisalz, besonders schwefelsaures Kali angewendet hat, so hat der ausgeschiedene Schwefel vollständig die Eigenschaft verloren, mit Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit zu geben; er ist von Teigconsistenz, elastisch

wie Kautschuk, und verändert selbst durch lange Zeit fortgesetztes Waschen seine Beschaffenheit nicht. Dieser Schwefel hält hartnäckig eine gewisse Menge der in der Flüssigkeit befindlich gewesenen Säuren zurück; durch die Einwirkung von kohlensauren oder ätzenden Alkalien verliert er aber seine Elasticität sogleich. Der mit Wasser eine Emulsion erzeugende Schwefel büsst durch die Einwirkung der Luft nach längerer Zeit diese Eigenschaft ein, er wird zerbrechlich oder besser, er wird pulverisirbar. Der durch schwefelsaures Kali gefällte elastische Schwefel behält seine Elasticität selbst durch längeres Aussetzen an der Luft bei; eine Probe, die mehrere Monate lang aufbewahrt worden war, hatte nichts von ihrer Elasticität verloren. Ungeachtet vielfältig wiederholten Waschens enthält dieser Schwefel stets eine kleine Menge des zum Fällen angewendet gewesenen schwefelsauren Kalis. Es wurde angegeben, dass die durch die Zersetzung der beiden Gase entstandene saure Flüssigkeit immer viel Schwefel enthält. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur etwas eines neutralen Kali- oder Natronsalzes hinzu zu setzen. Wir fanden zuweilen Flüssigkeiten von 17—18° des Aräometers, die auf Zusatz einer kleinen Menge der erwähnten Salze zu einer Masse gestanden. Diese ausserordentlich grosse Menge von Schwefel ist so zu sagen aufgelöst, denn die Klarheit der Flüssigkeit war fast vollständig zu nennen. Der in diesem Falle erhaltene Schwefel zeigt denselben Unterschied und dieselben Erscheinungen. Die Beschaffenheit des Schwefels kann demnach durch die Gegenwart der Körper, aus welchen sich derselbe abscheidet, modificirt werden; diese Körper hängen hartnäckig an und ertheilen dem Schwefel entweder die Eigenschaft, mit Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit zu geben, oder sich in Wasser nicht zertheilen zu lassen. Ausserdem folgt aus Vorstehendem, dass der eine Emulsion gebende Schwefel sich ähnlich wie die Seife, das Stärkemehl und das Berlinerblau verhält, die sich zwar in einer Flüssigkeit zertheilen, ohne sich darin vollständig zu lösen. Diese Thatsachen reihen sich an die Erscheinungen an, die der Eine von uns, Herr Selmi, beschrieben und mit den Namen *Pseudolösungen* beschrieben hat. Es scheint, dass die Anzahl der pseudolöslichen (pseudosolubles) eine ziemlich grosse ist. Wir haben in dieser Beziehung schon

einige Versuche angestellt und besonders die organischen Kör-Körper scheinen ein besonderes Interesse darzubieten.

XLIX.
Ueber das Vorkommen des Bleis, des Kupfers und des Silbers in dem Meerwasser und über die Gegenwart des letzteren Metalles in den Pflanzen und den organisirten Wesen.

Von

Malaguti, Durocher und *Sarzeaud.*

(*Annal. de Chim. et de Phys. XXVIII, 129.*)

In einer Arbeit, welche zwei von uns der Akademie zu überreichen die Ehre hatten, wurde gezeigt, dass das Silber eins der am meisten im Mineralreich verbreiteten Elemente sei. Seine grosse Verbreitung, die Eigenschaft, durch einfache Berührung mit Salzwasser in Chlorsilber überzugehen und endlich die Einwirkung, die das Meerwasser auf das Schwefelsilber ausübt, veranlassten uns, das Meerwasser auf Silber zu untersuchen. Da ferner das Silber ein steter Begleiter des Bleiglanzes ist und letzteres Mineral nach der oben erwähnten Abhandlung stets mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Eisen, Zink und Kupfer enthält, so glaubten wir, dass diese Metalle dem Silber in seine natürlichen Auflösungen folgen würde. Wenn in der That die Schwefelverbindungen aller dieser Metalle durch Meerwasser mit der Zeit verändert werden können und wenn ihre Chlorverbindungen in demselben löslich sind, so sieht man nicht ein, warum ihre Gegenwart in dem Meerwasser, das so verschiedene Länder bespült und schon mehr als ein Drittel der bekannten Elemente in Lösung enthält, auffallend erscheinen sollte. Wir beschränkten unsere Untersuchungen auf das Silber, das Kupfer und das Blei; nach einigen Versuchen, Zink nachzuweisen, verzichteten wir aus Mangel an einem zuverlässigen

und empfindlichen Reagens darauf. Die Gegenwart des Eisens in dem Meerwasser ist schon seit langer Zeit bekannt. Es ist noch zu bemerken, dass während wir das Silber direkt nachweisen konnten, dies bei den beiden anderen Metallen nicht der Fall war; das Kupfer und Blei war nur in den Fucusarten nachzuweisen die ihre Nahrung aus dem Meerwasser entnehmen. Wir hätten diese Untersuchungen nicht unternommen, wenn wir nicht im Voraus gewusst hätten, dass man mit Hülfe der Kupellation unwägbare Mengen von Silber auffinden, dass man sich fast absolut silberfreie Reagentien verschaffen kann, und dass beim Schmelzen der durch die Verflüchtigung des Kochsalzes entstehende Verlust fast nicht in Betracht zu ziehen ist, wenn die absolute Menge des Silbers in dem geschmolzenen Gemenge eine sehr geringe ist.

Untersuchung des Seesalzes auf Silber.

Wenn das Silber in dem Meerwasser enthalten ist, so muss es nothwendigerweise auch in dem Seesalz aufzufinden sein. Unsere ersteren Versuche erstreckten sich deshalb auf diese Substanz. Es gelang uns, darin Silber nachzuweisen, sowohl auf nassem Wege vermittelst Schwefelwasserstoff, als auch auf trocknem durch Schmelzen des Kochsalzes mit reiner Bleiglätte und Russ, und nachheriger Kupellation.

Ehe wir aber in die Details unserer Versuche eingehen, müssen wir alle zur Vermeidung jeder Täuschung angewendeten Vorsichtsmassregeln anführen. Zuerst benutzten wir ein Quellwasser, das wir auf das sorgfältigste untersuchten, um uns zu überzeugen, dass es von Metallen nur Eisen enthielt. Wir hätten diese Gewissheit nicht gehabt, wenn wir destillirtes Wasser, das in verzinnten Kupfergefässen aufbewahrt und in einem gelötheten, zinnernen Kühlapparate condensirt worden wäre, angewendet hätten. Da Kupfer, Zinn, Zink und Blei Silber enthalten konnten, so vermieden wir die Anwendung eines Wassers, das mit diesen Metallen in Berührung gekommen war.

Dreissig Liter dieses natürlichen Wassers wurden mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und darauf mehrere Monate lang hingestellt; es setzte sich eine gewisse Menge einer weissen, pulverförmigen und ausserordentlich fein zertheilten Substanz ab. Ein Theil dieser Substanz in einem Porcellanschälchen erhitzt,

verbrannte wie Schwefel und hinterliess keinen Rückstand; ein anderer Theil wurde in einem Tiegelchen mit zwei Grm. Bleiglätte, 0,200 Grm. schwarzen Fluss und 4 Grm. zweifach-kohlensaurem Natron geschmolzen; das von diesem Schmelzen herrührende Blei hinterliess auf der Kapelle nichts. Dreissig Liter desselben Wassers enthielten 4,311 Grm. feste Bestandtheile, von denen der vierte Theil aus den Chlormetallen der Alkalien der Rest aber aus Kieselerde, schwefelsauren Erden, Chlormetallen der Erden mit Spuren von Eisen bestand. Dieses Wasser wurde in einem hölzernen Ständer aufbewahrt, aus welchem es mittelst Bechergläsern geschöpft wurde. Hinsichtlich der Bleiglätte und des zweifach-kohlensauren Natrons haben wir nur an das zu erinnern, was zwei von uns schon bei einer anderen Gelegenheit erwähnt haben, nämlich, im Handel findet man so reines essigsaures Bleioxyd, dass 100 Grm. daraus ausgeschiedenes Metall auf der Kapelle ein mit blossem Auge nur schwierig wahrnehmbares Silberblättchen hinterlassen, und zweifach-kohlensaures Natron, nicht aber das gewöhnliche kohlensaure Salz, enthält nur unwägbare Mengen dieses Metalles. Wir überzeugten uns nicht nur von der Reinheit der Reagentien, sondern suchten auch die Ursachen zu erforschen, durch welche kleine Mengen von Silber hätten verschwinden können. Wären wir ungewiss gewesen, ob der durch Schmelzen oder durch Kapellation entstehende Verlust beträchtlich sei oder nicht, so hätten wir nie die Frage entscheiden können, ob der negative Erfolg eines Versuches von der Abwesenheit des Silbers, oder von andern Ursachen herrühre. Von uns bei einer anderen Gelegenheit angestellte Versuche lassen aber in dieser Beziehung nicht den geringsten Zweifel übrig. In der schon öfters angeführten Abhandlung ist es nachgewiesen, dass 0,002 Grm. Silber mit 100 Grm. reinen Bleies auf die Kapelle gebracht, nicht merklich von ihrem Gewichte verloren; und dass $\frac{1}{10}$ Milligramme mit 30 Grm. Blei wenn nicht ganz, doch mindestens auf sichtbare Weise zum Vorschein kamen. Es ist ferner nachgewiesen worden, dass bei den Versuchen auf trocknem Wege das Seesalz durch seine Gegenwart keinen merklichen Verlust bewirkt, wenn das Silber in dem Gemenge in beträchtlicher Menge enthalten ist. So z. B. giebt ein Decigramm mit Kochsalz, reiner Bleiglätte und einem Reduktionsmittel geschmolzenes

Chlorsilber nach der Kupellation ein 0,070 Grm. wiegendes Silberkorn, während man nach der Berechnung 0,0752 Grm. hätte erhalten müssen; Versuche aber mit 0,010 Grm. Chlorsilber wiederholt, gaben ziemlich gleiche Silberkörner von einem Gewicht von 0,0075 Grm. Durch diese und mehrere andere auf die Kupellation bezügliche Versuche, haben wir die Gewissheit gewonnen, dass uns selbst die kleinsten Quantitäten Silber nicht entgehen konnten. Was die Vorsichtsmassregeln in Bezug auf die Reinlichkeit der Utensilien u. s. w. anbelangt, so werden wir dieselben im Laufe der Abhandlung erwähnen, wenn sich eine Gelegenheit darbietet, da jeder Chemiker weiss, dass unmöglich im Voraus alle bei einer so delikaten Untersuchung nothwendigen Vorsichtsmassregeln beschrieben werden können.

Hat man genügend reine Reagentien zu seiner Verfügung, so ist nichts leichter als die Gegenwart des Silbers in dem Seesalz nachzuweisen. Man braucht nur 100 Grm. davon mit 25 Grm. reiner Bleiglätte und 1 Grm. Russ zu schmelzen und den Regulus darauf auf der Kapelle abzutreiben, wo dann ein kleines Silberkorn zurückbleiben wird, während eine gleiche Menge Blei aus derselben Bleiglätte reducirt kein Silber auf der Kapelle hinterlässt. Dieser Versuch lässt sich durch die Anwendung von Schwefelwasserstoffgas controliren, Es wurden zu diesem Zwecke 3 Kilogrm. rohes Salz von Guérande*) in 24 Litern Quellwasser gelöst und die Lösung mit zweimal gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Nach beendigter Sättigung war die Flüssigkeit opalisirend, nach Verlauf von zwei Monaten aber war sie hell geworden und hatte einen weisslich grauen Absatz gebildet. Dieser Absatz wurde mit 3 Grm. reinem Blei kupellirt; man erhielt dadurch ein Silberkorn, das nicht viel grösser war, als das auf trocknem Wege und mit einer weit geringeren Menge Salz erhaltene. Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass 3 Grm. von unserem Blei, zu derselben Zeit und in demselben Ofen wie die vorige Mischung kupellirt, kein Silber hinterliessen.

Da uns 100 Grm. Seesalz beim Schmelzen ein unwägbares Silberkorn gegeben hatten, so glaubten wir, dass beim Behandeln

---

*) Das Salz von Guérande kommt im Handel unter dem Namen *graues Salz* (*sel gris*) war. Es ist die unreinste Sorte von Seesalz.

von 3 Kilogrammen Seesalz mit Schwefelwasserstoff ein wägbares Korn erhalten werden würde. Unsere Erwartung fand sich aber nicht bestätigt und wir wurden zu der Annahme veranlasst, dass Schwefelwasserstoffgas aus einer Kochsalzlösung nicht alles Silber zu fällen vermag. Wir bewiesen dies durch die Anwendung von 500 Grm. Salz deren Lösung schon mit Schwefelwasserstoff behandelt gewesen war, und von welcher man das Schwefelsilber durch Filtriren abgeschieden hatte. Diese 500 Grm. wurden in fünf verschiedenen Tiegeln mit reiner Bleiglätte und Russ geschmolzen; das aus diesen Tiegeln gewonnene Blei wog 101 Grm. und hinterliess auf der Kapelle ein Silberkorn, das man mit blossem Auge sehen konnte, während eine gleiche Menge Blei zu gleicher Zeit in demselben Ofen kupellirt, nur ein mit der Lupe wahrzunehmendes Silberblättchen hinterliess *). Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass das Schwefelwasserstoffgas in Salzwasser gelöstes Silber nicht vollständig niederschlägt. Wollte man Versuche machen, das Silber in sehr kleinen Quantitäten zu bestimmen, so dürfte dies demnach nicht auf nassem Wege geschehen.

Obgleich die vorstehenden Versuche die Gegenwart des Silbers in dem Seesalz des Handels zeigen, so möchten sie doch nicht hinreichend erscheinen, um daraus auf die Existenz des Silbers in dem Meerwasser, einen Schluss zuziehen, da man die Gegenwart des Silbers in dem Seesalz zufälligen Ursachen zuschreiben könnte. Um jeden Zweifel zu heben, schien es daher nothwendig, das Meerwasser direkt auf Silber zu prüfen. Ist es aber darin enthalten, so folgt daraus, dass es auch nothwendigerweise in dem Seesalz und in allen daraus dargestellten Substanzen enthalten sein muss.

---

*) Die gleichzeitige Kupellation von zwei Portionen Blei, von denen eine jede 100 Grm. wiegt, setzt eine Muffel und folglich einen sehr grossen Ofen voraus. Wir bedienen uns jedoch eines Ofens, dessen Muffel nicht einmal eine Kapelle von 100 Grm. fasst; es wurde nämlich die Bleimasse in gleiche Portionen von 15—20 Grm. getheilt, von denen wir nur zwei auf einmal abtreiben, bis ein Zwanzigstel übriggeblieben ist. Diese Ueberreste kann man dann in eine Kapelle zusammenbringen und die Operation vollenden.

Untersuchung des Meerwassers auf Silber.

Eine beträchtliche Menge Wasser wurde aus dem Ocean einige Meilen von der Küste von St. Malo geschöpft. Während unserer Untersuchungen war dieses Wasser in einem Fasse enthalten, aus welchem es nach Bedürfniss mittelst eines Hebers herausgehoben wurde. Es wurden 100 Liter davon nach und nach in einer Porcellanschale bis ungefähr auf 25 abgedampft; der Rückstand wurde filtrirt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Die Sättigung war noch nicht vollständig eingetreten, als die Flüssigkeit schon anfing, trübe zu werden. Nach einem dreimonatlichen Stehenlassen hatte sie sich unter Bildung eines grauweissen Absatzes getrübt. Dieser Absatz wurde in einem Probirglase gesammelt, darin mehrere Male mit siedendem Wasser gewaschen, darauf getrocknet und vor der Lampe in einer kleinen Porcellanschale geröstet. Während des Röstens entwickelte sich schweflige Säure und andere Gase, die von der Zersetzung organischer Substanzen herrührten. Der Rückstand wurde mit Hülfe eines Glasstabes mit einer Messerspitze voll reiner Bleiglätte gemischt und das Gemenge in eine 6 Grm. wiegende Bleifolie eingewickelt. Bei der Kupellation wurde ein Silberkorn erhalten, das weniger als ½ Milligramm wog. Eine gleiche Menge Blei und Bleiglätte in derselben Muffel und zu derselben Zeit kupellirt, hinterliessen auf der Kapelle durchaus nichts.

Diese Bestimmung war augenscheinlich unrichtig, indem Schwefelwasserstoffgas, wie schon erwähnt, nicht die letzten Antheile von Silber, die im Salzwasser gelöst sind, ausfällt. Wir versuchten aber auf trocknem Wege durch Anwendung von rohem Seesalz, das wir selbst durch Abdampfen aus dem Meerwasser erhalten hatten, eine genauere Bestimmung vorzunehmen*). Bei den folgenden Schmelzungen wendeten wir alle nur möglichen Vorsichtsmassregeln an, um die Bestimmung so genau wie möglich zu machen.

1300 Grm. dieses rohen Salzes, von uns selbst aus 50

*) Unsere Versuche, das Silber in der Mutterlauge nachzuweisen, waren vergeblich. Wir überzeugten uns, dass der grösste Theil des Silbers sich nach dem Abdampfen in dem Kochsalz befindet.

Litern Meerwasser dargestellt, wurden mit reiner Bleiglätte und Russ geschmolzen. Die Details von jeder Operation sind:

100	Grm. rohes Seesalz,
30	Grm. reine Bleiglätte
1,13	Grm. geglühter Russ.

Diese Körper wurden in einem Porcellanmörser auf das innigste mit einander gemischt und das Gemenge in einen Tiegel gebracht, welches man nach und nach bis zum Dunkelrothglühen erhitzte. Diese Temperatur wurde 15—20 Minuten lang unterhalten, dann der Tiegel bis zum Schmelzen des Gemisches und endlich bis zum Weissglühen erhitzt. In diesem Augenblick wurde der Tiegel aus dem Feuer genommen.

Durch dreizehn solcher Versuche erhielten wir 125 Grm. Blei, dessen Silbergehalt gleich 0,0005 gefunden wurden.

Da dieses halbe Milligramm aus 50 Litern Meerwasser dargestellt wurde, so enthalten 100 Liter oder 100 Kilogramm ein Milligramm. Dies giebt einen annähernden*) Silbergehalt von $\frac{1}{100000000}$; ein Kubikmyriameter Meerwasser enthält demnach 1000 Kilogramme Silber. Diese Schätzung ist nur das Minimum, da wir die allerdings sehr geringe Menge Silber vernachlässigten, die sich in den Mutterlaugen befand; ferner nehmen wir an, dass ungeachtet aller Vorsichtsmassregeln, sich eine kleine Menge Seesalz der Einwirkung der Bleiglätte entzogen haben kann. Ausserdem ist es Thatsache, dass durch die Verflüchtigung des Kochsalzes und die Kupellation des Bleies ein Verlust entsteht, dessen Grösse wir nicht angeben können, der aber nothwendigerweise auf die Resultate der Berechnung von Einfluss sein musste.

Die von uns auf direktem Wege gefundene Menge Silber ist allerdings sehr gering und wir zweifeln, ob die Resultate so complicirter Operationen von den Chemikern angenommen werden. Was aber die Gegenwart des Silbers in dem Meerwasser abgesehen von der Menge, anbelangt, so glauben wir dieselbe durch Anwendung von Schwefelwasserstoff hinreichend nachgewiesen zu haben.

---

*) Annähernd, weil bekanntlich 1 Liter Meerwasser mehr als 1 Kilogramme wiegt.

Untersuchung der Fucusarten auf Silber.

Das Condensationsvermögen der Fucusarten für einige der Bestandtheile, die in dem Boden, in welchem sie wachsen, enthalten sind, ist bekannt. Hätte man das Jod direkt in dem Meerwasser und nicht in den Mutterlaugen der Vareksoda gesucht, so wäre es vielleicht noch zu entdecken. Da aber die Fucusarten Jod und viele andere mineralische Bestandtheile condensiren können, so wäre es doch möglich, dass auch das Silber auf gleiche Weise condensirt würde.

Wir verschafften uns eine beträchtliche Menge von Varek (ein Gemenge mehrerer Fucusarten), die am Strande in der Umgegend von St. Malo gesammelt worden war. Sie wurde an einem luftigen und bedeckten Orte getrocknet und darauf durch sorgfältiges Auslesen folgende Arten herausgesucht:

Fucus canaliculatus;
Fucus vesiculosus;
Fucus serratus;
Fucus ceramoïdes;
Fucus nodosus;
Ulva compressa.

Es fanden sich viele andere Arten aber in zu geringer Menge darin, um untersucht werden zu können.

Wir verbrannten eine ziemlich grosse Menge von jeder Art und erhielten mehr als 100 Grm. Asche. Die Methode der Einäscherung war folgende. Die Fucusart wurde auf einen eisernen Rost gebracht, der auf vier Füssen ruhte. Unter dem Rost befanden sich Porcellantafeln. Der Fucus verbrennt, einmal angezündet, sehr rasch und hinterlässt ziemlich weisse Asche. Die kohligen Theile werden durch Sieben durch ein Haarsieb getrennt. Alle Utensilien, ausgenommen die Porcellanplatten, waren zu dieser Operation besonders gemacht worden.

Da diese verschiedenen Aschen nicht gleiche Zusammensetzung und gleiche Schmelzbarkeit haben, wurde vorher durch Versuche das Verhältniss der löslichen Bestandtheile zu den

unlöslichen*) ermittelt, um die Natur und die Quantität der anzuwendenden Flussmittel zu erfahren.

Wir zogen den trocknen Weg dem nassen vor, da der erstere nicht nur sicher ist, sondern auch noch eine neue Schwierigkeit den letzteren unsicherer als gewöhnlich macht. Diese Aschen enthalten eine ziemliche Quantität von schwefelsaurem Kalk; nimmt man auch an, dass diese Substanz in einer sauren Flüssigkeit gelöst sei, so fällt sie zum grossen Theil nieder, wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt, so dass man darauf den voluminösen Niederschlag auf trocknem Wege behandeln muss.

Die Flussmittel, deren wir uns für alle diese Aschen bedienten, sind Bleiglätte, schwarzer Fluss, Kieselerde und in einigen Fällen zweifach-kohlensaures Natron.

Bei jeden Versuch wurde ein Gegenversuch mit denselben Substanzen, ausgenommen die Asche, angestellt; da die Asche aber als Flussmittel diente, so ersetzten wir dieselbe durch kohlensaures Natron. Die Kupellation der beiden Bleikönige wurde zu gleicher Zeit vorgenommen; in den Fällen, in welchen die Silberkörner wägbar waren, wurden dieselben gewogen, und von dem Gewicht des von dem Versuche herrührenden Kornes das des Kornes des Gegengewichtes abgezogen.

Es folgt nun die Liste der Versuche und die Angabe des bei der Kapellation erhaltenen Silberkorns.

I.	Asche von *Fucus serratus*	100	Grm.
	Reine Bleiglätte	20	,,
	Schwarzer Fluss	15	,,
	Eisenfeile	12	,,
	Kieselerde	22	,,
	Bleikönig	6,500	Grm.
	Silberkorn	0,001	,,

*) Das Verhältniss der löslichen und unlöslichen Bestandtheile in den Aschen ist folgendes:

	Lösliche Theile.	Unlösliche Theile.
Fucus canaliculatus	75	25
Fucus vesiculosus	53	47
Fucus serratus	41	59
Fucus ceramoïdes	35	65
Fucus nodosus	62	38
Ulva compressa	41	59

II.	Asche von *Fucus ceramoïdes*	100 Grm.	
	Reine Bleiglätte	20 „	
	Schwarzer Fluss	15 „	
	Eisenfeile	15 „	
	Kieselerde	25 „	
		Bleikönig	8,700 Grm.
		Silberkorn	0,001 „

III.	Asche von *Fucus nodosus*	100 Grm.	
	Reine Bleiglätte	20 „	
	Schwarzer Fluss	15 „	
	Eisenfeile	30 „	
	Kieselerde	25 „	
	Zweifach-kohlensaures Natron	10 „	
		Bleikönig	10,500 Grm.
		Silberkorn	Unwägbar.

IV.	Asche von *Fucus canaliculatus*	100 Grm.	
	Reine Bleiglätte	25 „	
	Schwarzer Fluss	20 „	
	Eisenfeile	40 „	
	Kieselerde	20 „	
	Zweifach-kohlensaures Natron	20 „	
		Bleikönig	12,00 Grm.
		Silberkorn	Unwägbar.

V.	Asche von *Fucus vesiculosus*	100 Grm.	
	Reine Bleiglätte	25 „	
	Schwarzer Fluss	20 „	
	Eisenfeile	40 „	
	Kieselerde	20 „	
		Bleikönig	8,400 Grm.
		Silberkorn	Unwägbar.

VI.	Asche von *Ulva compressa*	100 Grm.	
	Reine Bleiglätte	25 „	
	Schwarzer Fluss	20 „	
	Eisenfeile	40 „	
	Kieselerde	20 „	
		Bleikönig	19,400 Grm.
		Silberkorn	Zweifelhaft.

Aus diesen Versuchen folgt, dass alle augewendeten Fu arten Silber enthalten. Lässt man die Arten bei Seite, die ein unwägbares Silberkorn gegeben haben, so lässt sich ı leugnen, dass *Fucus serratus* und *Fucus ceramoïdes* ziep bedeutende Mengen Silber enthalten, da die Quantität desse $\frac{1}{100000}$ beträgt. Wir bemerken noch, dass wir unsere Vers mit neuen Mengen Asche und stets mit demselben Erfolg derholt haben.

Wir sahen früher, dass 50 Liter Meerwasser ½ Milligra

Silber enthalten, das wir aus 1300 Grm. Seesalz darstellten. Vergleicht man den Gehalt dieses Salzes, das den beträchtlichsten Bestandtheil des Meerwassers ausmacht, mit dem der in den Fucusarten enthaltenen fixen Bestandtheile, so findet man, dass letzterer sechs und zwanzig mal grösser ist. Durch diese Versuche ist also nicht nur die Gegenwart des Silbers in dem Meerwasser, sondern auch das Condensationsvermögen dieser beiden Fucusarten vollständig nachgewiesen.

Gegenwart des Silbers in verschiedenen chemischen Präparaten.

Wenn man die Gegenwart des Silbers in dem Meerwasser und folglich auch in dem Seesalz annimmt, so muss man nothwendigerweise auch in gewissen Produkten, zu deren Darstellung man das gewöhnliche Seesalz anwendet, die Gegenwart des Silbers vermuthen. Die künstliche Soda und die käufliche Salzsäure müssen unsere Ansicht unterstützen helfen.

Das künstliche kohlensaure Natron enthält Silber und zwar in grösserer Menge als das Seesalz. Es ist dies leicht zu erklären, wenn man bedenkt, dass viele andere Substanzen, namentlich Schwefelsäure, bei seiner Fabrikation verwendet werden. Diese Säure ist übrigens wegen des Bleis, das darin enthalten ist, silberhaltig. Die käufliche Salpetersäure ist ebenfalls nicht frei von Silber, und zwar wegen der Schwefelsäure, die zu ihrer Darstellung angewendet wird. Selbst die salpetersauren Salze des Handels enthalten vielleicht Silber. Alle diese Thatsachen sind leicht nachzuweisen, wenn man reine Bleiglätte hat.

Bei dem käuflichen kohlensauren Natron verfährt man auf folgende Weise. Man macht zwei verschiedene Gemenge, das eine aus 100 Grm. gewöhnlichem kohlensauren Natron, 15 Grm. reiner Bleiglätte und 8 Grm. schwarzer Fluss; das andere Gemenge ist dem ersten ähnlich, nur dass man das künstliche kohlensaure Natron durch kohlensaures Natron, das aus zweifach-kohlensaurem dargestellt worden ist, ersetzt hat. Die beiden Bleikönige werden zu gleicher Zeit kupellirt. Der Bleikönig, der von dem Gemenge mit der künstlichen Soda herrührte, giebt ein fast wägbares Silberkorn, während der andere ein kaum sichtbares Blättchen hinterlässt.

Die Versuche der Säuren des Handels sind noch leichter

auszuführen. Wir dampften 500 Grm. einer jeden Säure, d. h. der Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure je nach den Umständen in Porcellan- oder Platinschalen bis zur Trockne ab. Die inneren Wände jeder Schale wurden mit 3 Grm. reiner Bleiglätte gereinigt, und letztere darauf mit 1 Grm. schwarzem Fluss und 10 Grm. zweifach-kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen. Die drei Bleikönige gaben bei der Kupellation sehr deutliche Silberkörner, während Gegenproben keine Spur Silber zeigten. So weit wir bei der Vergleichung der drei Silberkörner urtheilen konnten, schien es uns, als ob das von der Salpetersäure das schwächste, und das von der Schwefelsäure das stärkste sei. Dieselben Versuche mit reinen Säuren angestellt zeigten durch die erhaltenen negativen Resultate, dass von unserer Seite keine Illusion stattgefunden hatte.

Untersuchung der Pflanzen auf Silber.

Wenn die künstliche Soda in Folge ihres Ursprunges Silber enthält, so sollte man meinen, dass die Pottasche, die einen von der Soda ganz verschiedenen Ursprung hat, frei von Silber sein sollte. Dem ist aber nicht so. Die verschiedenen von uns untersuchten Proben gaben uns alle Silber. Wir versuchten deshalb, ob die Aschen der Binnenpflanzen nicht auch Silber enthielten.

Wir verschafften uns Asche durch Verbrennen mehrerer Arten von Holz (Eiche, Buche, Pappel, Apfelbaum, Ulme, Birke) in einem Ofen, der noch zu keinem anderen Zwecke gebraucht worden war. 100 Grm. dieser Asche mit 15 Grm. reiner Bleiglätte, 20 Grm. schwarzem Fluss, 20 Grm. Kieselerde und 100 Grm. zweifach-kohlensaurem Natron geschmolzen gaben einen Bleikönig von 4,3 Grm. Ein ähnliches Gemenge ohne Asche gab einen Bleikönig von 12,5 Grm. Diese beiden Könige wurden zu gleicher Zeit in derselben Muffel kupellirt; der von dem Gemenge mit der Asche hinterliess ein Silberkorn, das nicht nur sehr deutlich zu sehen, sondern auch verhältnissmässig grösser (obgleich nicht wägbar) war, als das von der Gegenprobe. Letzteres bestand in einem Punkte, welcher mit blossen Augen kaum wahrgenommen werden konnte.

In der Absicht diesen Versuch zu controliren und ihn leicht ausführbar zu machen, laugten wir 2 Kilogramme Asche aus

und dampften die Lauge bis zur Trockne ab. Der Rückstand betrug 150 Gramme. Er wurde in drei verschiedenen Tiegeln mit 37 Grm. reiner Bleiglätte und 1,5 Grm. Russ geschmolzen; die drei Könige hatten so ziemlich dasselbe Gewicht; sie wogen zusammen 30,8 Grm. Durch die Kupellation wurde ein Silberkorn erhalten, das ohne Zweifel grösser als das der Gegenprobe war, aber nicht die Grösse des Kornes von der direkten Behandlung der 100 Grm. Asche erreichte. Daraus liess sich der Schluss ziehen, dass die unlöslichen Theile weit mehr Silber als die löslichen Theile enthalten.

In Gegenden, wo man zum Düngen des Bodens Salz, Seeprodukte, Sand von der Meeresküste oder Varek anwendet, kann man der Vermittelung dieser Substanzen den Ursprung des in den Pflanzen enthaltenen Silbers zuschreiben. Die Bäume aber, deren Asche wir untersuchten, waren in der Gegend von Rennes gewachsen, in welcher man keinen Seedünger anwendet. Ohne bestreiten zu wollen, dass in gewissen Fällen der Dünger der Pflanzenerde silberhaltige Substanzen zuführt, durch welche Silber in die Pflanzen gebracht wird, glauben wir doch, dass die Gegenwart des Silbers in den Pflanzen (wenn sie überhaupt als allgemeines Faktum anerkannt ist) unabhängig von der Kultur ist, und dass sie mit der Verbreitung des Silbers, und dem Vorkommen desselben mit den meisten Mineralsubstanzen im Zusammenhange steht. Das in den Boden sickernde Wasser, das bis zu einem gewissen Grade in denselben eindringt, kann in Gestalt von Quellen wiedererscheinen, welche Mineralsubstanzen der verschiedensten Natur durchströmt haben. Diese Wässer lösen eine mehr oder minder grosse Quantität löslicher Salze, Chlormetalle, schwefelsaurer, salpetersaurer Salze u. s. w. auf und müssen natürlich auf die Mineralsubstanzen einwirken; sie lösen Spuren von Metallen auf, die gewöhnlich so unbedeutend sind, dass sie nach der gewöhnlichen analytischen Methode nicht bestimmt werden können. Diese salzhaltigen Wasser werden aber concentrirt, wenn sie in das Pflanzengewebe eindringen, so dass Körper, die wegen der grossen Verdünnung verschwinden, wenn man sie in den Quellen oder Flüssen sucht, deutlich gefunden werden können, wenn man die Pflanzen auf sie prüft.

Untersuchung des menschlichen Blutes auf Silber.

Nachdem das Vorkommen des Silbers in den Vegetabilien nachgewiesen war, wurden wir veranlasst, auch die Thiere auf Silber zu untersuchen. Zum Gegenstand der Untersuchung wählten wir einen Wiederkäuer, der grosse Quantitäten von Vegetabilien zu sich nimmt, und wendeten Ochsenblut an, das wir uns in grosser Menge verschaffen konnten.

51 Kilogramme Ochsenblut, das von uns selbst zu verschiedenen Malen in gläsernen Gefässen aufgefangen worden war, wurde in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft und stark erhitzt. Die zum Theil verkohlte Masse wurde in eine grosse eiserne Schale gebracht, deren Gewicht bekannt war. In dieser Schale wurde das Glühen fortgesetzt, bis die phosphorsauren Salze zu schmelzen anfingen. Wir laugten darauf die Masse mit Wasser aus und glühten die zurückbleibende Masse von Neuem. Die geglühte Masse wurde in der schon erhaltenen Lauge digerirt und die Flüssigkeit in einer Porcellanschale bis zur Trockne abgedampft. Das Gewicht des Rückstandes betrug 320 Gramme. Da wir überzeugt waren, dass die unlöslichen Theile der Asche mindestens eben so viel Silber enthalten mussten, als die löslichen, so operirten wir nur mit den letzteren, weil wir in diesem Falle nicht viel Flussmittel anzuwenden brauchten, indem die Salzsubstanz die Stelle desselben vertrat. Um die 320 Gramme zu schmelzen, brauchten wir nur 80 Grm. Bleiglätte und 3,5 Grm. Russ. Die Schmelzung wurde in sechs verschiedenen Tiegeln vorgenommen, das Gewicht des Bleikönigs betrug 69,50 Grm.; das der Gegenprobe 70 Grm. Die beiden Bleikönige wurden zu gleicher Zeit in derselben Muffel kupellirt, der von der Blutasche herrührende gab ein sehr deutliches Silberkorn, während der von der Gegenprobe ein Blättchen hinterliess, das nur durch Schlämmen wahrgenommen werden konnte.

Ehe wir dieses Resultat annahmen, wollten wir jeden Zweifel, der vielleicht wegen der Anwendung der eisernen Schale entstanden wäre, beseitigen, da möglicherweise dieselbe Spuren von Silber enthalten konnte. Wir überzeugten uns, dass die Schale Silber enthielt und suchten nun die Gewichtsabnahme der Schale zu erfahren, um darnach beurtheilen zu können, welchen

Einfluss die Beimengung einer solchen Quantität Eisen auf die zu untersuchende Asche haben konnte.

Die eiserne Schale hatte 6 Gramme von ihrem Gewicht verloren. Wir feilten nur von derselben 12 Grm. ab, oxydirten dieselben, und unterwarfen das Oxyd der Schmelzung und das davon herrührende Blei der Kupellation. Dieser Versuch zeigte aber, dass 12 Grm. Gusseisen keine bemerkbare Spur Silber hinterliessen.

Wir haben die Ueberzeugung gewonnen, dass das Ochsenblut Silber enthält und dass man dieses Metall als normalen Bestandtheil des thierischen Körpers eben so gut wie das Eisen und Kupfer betrachten kann.

Wenn die Gegenwart des Silbers in den organischen und mineralischen Substanzen, die wir der Untersuchung unterwarfen, bewiesen zu sein scheint, so könnte doch die Allgemeinheit der Resultate einige Ungewissheit zurücklassen, und es wäre ververwegen, wollte man nun annehmen, dass das Silber in allen drei Naturreichen allgemein verbreitet vorkomme. — Wir versuchten ein Gemenge von Asche, entstanden durch Verbrennung von Bäumen, die in dem Departement *d'Ille et Vilaine* auf altem Thonschiefer gewachsen waren; aus diesem Versuche kann man nicht schliessen, dass die Pflanzen im allgemeinen, unabhängig von der Gegend und dem Terrain, auf welchem sie vorkommen, Silber enthalten, obgleich letzteres mindestens innerhalb gewisser Grenzen und für viele Pflanzen sehr wahrscheinlich ist. Das von uns untersuchte Meerwasser war an der Küste der Bretagne geschöpft; es entsteht aber die Frage, ob die ganze Masse des Oceans Silber enthält, oder ob die Gegenwart dieses Metalles gewissen Strichen eigenthümlich und von gewissen topographischen Verhältnissen abhängig ist. Soll man vielleicht die Gegenwart des Silbers im Meerwasser der Civilisation, der Existenz der Menschen auf der Erdoberfläche zuschreiben? Man hat berechnet, dass alle Jahre Tausende von Kilogrammen Silber verschwinden. Die von den Menschen abhängigen Ursachen wirken aber erst seit einer verhältnissmässig kurzen Zeit, und stehen mit der ungeheuren Menge Silber, die der Ocean enthalten muss, wenn der Silbergehalt überall derselbe ist, in keinem Verhältnisse.

Anstatt wiederholte Versuche mit den verschiedensten Pflanzen und Thieren (Versuche, deren Ausführung langwierig und fast unmöglich wegen der Schwierigkeit gewesen sein würde, die aus fernen Gegenden kommenden Substanzen mit der nöthigen Sorgfalt zu transportiren) anzustellen, glaubten wir auf indirektem und weit schnellerem Wege die Frage zu lösen. Wir untersuchten nämlich Mineralkörper, die eher entstanden sind, als der Mensch, und die gleichsam die Erzeugung der alten Meere und die der Vegetation der ersten geologischen Epoche repräsentiren.

Wir operirten mit dem Steinsalz und der Steinkohle. Gelingt es uns, die Gegenwart des Silbers in diesen beiden Substanzen nachzuweisen, so lässt sich das Vorkommen dieses Metalles in dem Ocean und in den Vegetabilien als eine Fortsetzung von Erscheinungen betrachten, die in Betracht ihres Alters, einem constanten Gesetz untergeordnet sein müssen.

Prüfung des Steinsalzes auf Silber.

Die Geologen unterscheiden zwei Arten von Steinsalzlagern. Die eine derselben findet sich als Masse unter Trümmern von Steinen in Verbindung mit vulkanischen Produkten. Man schreibt derselben einen eruptiven Ursprung zu. Die andere Art, und es ist dies die gewöhnlichere, findet sich in Form regelmässiger Schichten zwischen Ablagerungen; man nimmt an, dass dieselben in Salzseen oder in Meerbassins entstanden seien. Das Steinsalz, welches wir zu unseren Versuchen anwendeten, gehörte zu der zweiten Sorte und war aus den Minen Lothringens, wo es sich bekanntlich in der Mergelformation findet. In Betracht der Schichtung des Steinsalzes, der Lage zwischen Schichten, welche Ueberreste von Seethieren enthalten, der Regelmässigkeit und grossen Ausdehnung der Salzlagen lässt sich nur annehmen, dass das dortige Steinsalz ein Produkt des Meerwassers sei*).

*) Obgleich das Steinsalz Lothringens nur als ein Meerprodukt angesehen werden kann, so ist es doch merkwürdig, dass Berthier darin nur Spuren von schwefelsaurer Talkerde und kein Chlormagnesium gefunden, Levallois aber darin vergeblich die Gegenwart von Jod und Brom gesucht hat.

Drei Kilogramme dieses Salzes wurden in Porcellanschalen in Quellwasser gelöst. Die Lösung wurde decantirt und durch dieselbe ein Strom von zweimal gewaschenem Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach beendigter Sättigung wurde die Flüssigkeit vor der Luft geschützt, drei Monate lang hingestellt und darauf klar abgegossen. Der Absatz wurde gewaschen, dann in einer kleinen Porcellanschale getrocknet und mit reiner Bleiglätte gemengt. Das Gemenge wurde in eine Bleifolie von 6 Grm. Gewicht eingewickelt, und zu gleicher Zeit mit einer fast doppelten Menge Blei kupellirt. Man erhielt auf diese Weise ein sehr deutliches Silberkorn, während die Gegenprobe nichts hinterliess.

In Bezug auf diesen Versuch kann kein Zweifel vorhanden sein, da zu seiner Ausführung weder Pulvern, Filtriren, Sieben, noch die Anwendung grosser Mengen von Reagentien nothwendig war*). Gehen wir nun zur Steinkohle über.

Prüfung der Steinkohle auf Silber.

Zehn Kilogramme einer ausgezeichneten englischen Steinkohle wurden in einem neuen Flammenofen verbrannt. Die von den Schlacken befreite Asche wog 200 Grm.; die Hälfte derselben wurde auf zweimal mit 60 Grm. Kieselerde, 40 Grm. geschmolzenem Borax, 250 Grm. zweifach-kohlensaurem Natron, 20 Grm. Bleiglätte, 10 Grm. schwarzem Fluss und 10 Grm. Eisenfeile geschmolzen. Die beiden Bleikönige wogen zusammen 16,15 Grm. Die Gegenprobe, mit denselben Ingredientien, aus-

---

*) Die zu unseren Versuchen dienenden Glasgefässe müssen etwas silberhaltig sein, da in ihren Ingredientien stets etwas Silber enthalten ist. Man könnte deshalb sagen, dass das durch Schwefelwasserstoffgas gefundene Silber von dem Silber des Glases herrühre, da die Flüssigkeit in dem Glase mehrere Monate lang gestanden hat. Wir bemerken aber, dass wir nie die geringste Veränderung in der Durchsichkeit der Glasgefässe, in welchen diese Flüssigkeiten aufbewahrt worden waren, bemerkt haben. Wie könnten aber diese Lösungen dem Glase, das nur Spuren Silber enthält, merkliche Mengen entziehen, ohne dass das Glas bedeutend angegriffen würde? Uebrigens haben wir in denselben Glasgefässen Lösungen von künstlich dargestelltem reinem Kochsalz aufbewahrt und die Lösungen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, ohne in dem Absatz Silber entdecken zu können.

genommen die Asche dargestellt, gab zwei Bleikönige, deren Gewicht 24,20 Grm. betrug. Die beiden Kupellationen gaben zwei kleine Silberkörner, das von der Steinkohle erschien uns aber grösser als das der Gegenprobe. Die andere Hälfte der Asche gab auf gleiche Weise behandelt dasselbe Resultat. Bei diesen Versuchen gab die Gegenprobe wegen der grossen Menge der angewendeten Reagentien ein sichtbares Silberkorn, die Vergleichung der Silberkörner zeigte aber, dass in den Steinkohlen Silber enthalten sein musste. Ungeachtet einer sorgfältigen Untersuchung konnten wir nicht die geringste Menge von Schwefelkies in der Steinkohle, die wir untersuchten, entdecken, und doch können wir nicht annehmen, dass darin keine Spur enthalten sei. Sollte die geringe Menge Silber, die wir in der Steinkohle gefunden zu haben glauben von unmerklichen Spuren von Schwefelkies herrühren? Die Schwefelkiese sind in der Regel sehr arm an Silber, und es lässt sich deshalb nicht füglich annehmen, dass ein Minimum dieser Substanz die Quelle einer sichtbaren Menge von Silber sein könne.

Wie dem auch sei, so wollen wir jedem Einwand im Voraus begegnen. In Betracht übrigens der Umstände, unter welchen dieser Versuch angestellt wurde und der grossen Menge der dazu verbrauchten Reagentien, betrachten wir die Gegenwart des Silbers in der Steinkohle als noch nicht vollständig bewiesen.

Alle diese Versuche stellen zwei Thatsachen fest, die man leicht annehmen kann, wenn man eine dritte annimmt, von der beide Folgen zu sein scheinen. Die Gegenwart des Silbers in dem Meerwasser und in dem thierischen Organismus deutet auf eine grosse Verbreitung dieses Metalles in dem Mineralreich. Bestreitet man das letztere, so muss man auch die beiden vorhergehenden Behauptungen bezweifeln. Wie kann man dies bezweifeln ohne zu gleicher Zeit zu läugnen, dass man sich Bleiglätte, Blei- und kohlensaures Natron fast silberfrei verschaffen kann, dass die Kupellation eins der empfindlichsten Reagentien auf Silber ist und dass endlich die Anwendung von Gegenproben hinreichende Geltung besitzt?

Untersuchung der Fucusarten auf Blei und Kupfer.

Dasselbe Princip, welches uns veranlasste, Silber in Meerwasser zu suchen, bewog uns auch, dasselbe auf Blei und Kupfer

zu prüfen. Durch verschiedene Gründe entschieden wir uns für ein indirektes Verfahren und untersuchten die Fucusarten. Bei Befolgung dieses Ganges, wendeten wir nur ein bekanntes Princip an, das nämlich, dass man die Analyse irgend einer Substanz auf die Weise vervollständigen kann, dass man die Körper analysirt, die aus dieser Substanz ihre Elemente zogen. Wir zogen die Algen jeder anderen Seepflanze vor, weil dieselben keine eigentlichen Wurzeln haben und sich an die Felsen nur befestigen; die darin enthaltenen Stoffe müssen aus der Luft und aus dem Meerwasser herrühren.

Wir beginnen mit der Beschreibung des Verfahrens, das zur Entdeckung des Bleis befolgt wurde. Zehn Kilogramme eines Gemenges mehrerer Fucusarten von der Küste von St. Malo, unter denen *Fucus serratus, Fucus nodosus* und *Fucus ceramoïdes* vorherrschend waren, wurden zu Asche verbrannt. Das Verbrennen wurde in einem gusseisernen Gefässe vorgenommen. Die Asche wog 1,700 Kilogramme; sie wurde mit vielem Wasser gewaschen um die löslichen Theile und namentlich den schwefelsauren Kalk auszuscheiden, der darin in grosser Menge enthalten war. Der unlösliche Theil wurde mit der genau zur Lösung erforderlichen Quantität Salpetersäure zusammengebracht; nach mehrtägiger Ruhe wurde zu der Masse eine grosse Quantität Quellwasser gesetzt. Zu allen diesen Operation wendete man nur Porcellanschalen an. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit in eine Glasflasche gebracht und mit gewaschenen Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Die Masse wurde schmutzig grau und es bildete sich sogleich ein sehr leichter und flockiger Absatz von schwefelsaurem Kalk. Nach mehrwöchentlichem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit filtrirt und sobald das Filter völlig getrocknet war, konnte man leicht mit dem Bart einer Feder den schwefelsauren Kalk wegnehmen; auf dem Filter blieb dann eine ausserordentlich geringe bräunliche Masse zurück. Das Filter wurde in einer Porcellanschale verbrannt; die Asche wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so dass das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 200 Kubikcentimeter betrug. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit mit reiner Schwefelsäure angesäuert; es entstand eine geringe Trübung und nach zwölf Tagen Ruhe hatte sich ein weisser und sehr schwerer Absatz gebildet, des-

sen Gewicht 0,047 Grm. betrug, Es war leicht nachzuweisen, dass dieser Niederschlag nichts als schwefelsaures Bleioxyd war, vor dem Löthrohr haben wir daraus fast alles Metall gewonnen.

Da das Gewicht der untersuchten Asche 1700 Grm. betrug und 0,032 Grm. Blei 0,047 Grm. schwefelsauren Bleioxyd entsprechen, so folgt daraus, dass die Asche unserer Fucusarten mindestens $\frac{18}{1000000}$ Blei enthalten. Wir sagen mindestens, denn es ist gewiss, dass der lösliche Theil der Asche, den wir nicht untersuchten, weil wir ihn zu arm an Blei fanden, nothwendigerweise eine gewisse Quantität dieses Metalles enthalten muss; der schwefelsaure Kalk, der von dem Filter weggenommen wurde, enthält ferner jedenfalls Schwefelblei; und lässt sich endlich nicht auch annehmen, dass der von der Salpetersäure nicht aufgelöste Theil Blei in Form eines Silicates enthält? Mit einem Wort, die Chemiker werden einsehen, dass bei dem von uns befolgten Verfahren ein ansehnlicher Verlust nicht zu vermeiden ist, wir haben aber gefunden, dass nur schwer eine bessere Methode gefunden werden kann.

Es bleibt uns nur noch übrig zu erwähnen, dass die Reagentien, Recipienten und das Papier, deren wir uns bedienten, keinen Fehler veranlassen konnten.

In Bezug auf die Verbrennung war nicht das Geringste zu fürchten; sie wurde in freier Luft und in einer ausschliesslich zu diesem Gebrauch bestimmten gusseisernen Schale vorgenommen. Das Papier aber, welches zum Filtriren diente, die Salpetersäure in welcher die Asche gelöst wurde und die gläsernen Gefässe, in denen man die Lösungen aufbewahrte, verdienen die sorgfältigste Beachtung. Es wurden mehrere Bogen des Papieres, das zum Filtriren diente, verbrannt. Die Asche vor dem Löthrohr versucht und darauf mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, gab nicht die geringste Spur von Blei zu erkennen.

Ein Kilogramm unserer Salpetersäure (d. h. eine grössere Quantität, als wir zur Auflösung der Asche verwendet hatten) wurden in einer Platinschale fast bis zur Trockne verdampft; das Innere der Schale wurde abgewaschen und in dieses Waschwasser eine gewisse Menge Schwefelsäure gegossen. Nach zwölf Stunden wurde noch nicht die geringste Reaction bemerkt. Endlich untersuchten wir das Glas, sowohl vor dem Löthrohre

als auch durch direkte Analyse und fanden in beiden Fällen eine kleine Menge Blei.

Wir mussten nun nachzuweisen versuchen, dass das von uns in den Fucusarten entdeckte Blei nicht von den gläsernen Gefässen herrühre.

Wenn man unser Verfahren aufmerksam durchgeht, so wird man finden, dass die Flüssigkeiten, welche während einiger Wochen mit dem Glase in Berührung waren, aus verdünnten Säuren bestanden und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt waren. Wenn man eine Gegenprobe macht, oder mit anderen Worten wenn man in demselben Glasgefässe und während einer gleichen Zeit eine ähnliche, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, und etwas Salzsäure angesäuert ist, stehen lässt, so kann man sich leicht durch eine spätere Analyse dieses Gemenges überzeugen, ob das Glas Blei an dasselbe abgegeben hat. Wir befolgten diesen Gang und überzeugten uns, dass das Glasgefäss nicht angegriffen worden war.

Obschon in dieser Beziehung vollkommen beruhigt, wäre es doch möglich gewesen, dass wir an irgend eine Ursache nicht gedacht hätten, durch die vielleicht Blei in die Asche gekommen wäre. Wir untersuchten aber die Fucusasche drei Mal genau mit demselben Erfolg.

Da also weder die Reagentien, noch die Schalen und das Papier Fehler verursachen konnten, so glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Fucusarten, oder wenigstens einige derselben aus der Nachbarschaft von St. Malo Blei enthalten, und wir zögern nicht anzunehmen, dass dieses Metall auch in dem Meerwasser derselben Gegend und wahrscheinlich auch in dem ganzen Ocean vorkommt.

Um das Kupfer zu entdecken, verfuhren wir auf folgende Weise:

Schon längst hatten wir um die Silberkörner herum stets einen grünlichen Anflug bemerkt, wenn das kupellirte Blei von einer Schmelzung mit Seesalz herrührte. Bei Gegenproben war dieser Anflug nicht zu bemerken. Derselbe deutete die Gegenwart des Kupfers in dem Seesalz an, diese Andeutung war aber zu gering, um überzeugend sein zu können. Es lag aber darin für uns eine *Aufforderung*, die Fucusarten auf Kupfer zu unter-

suchen. Es ist uns gelungen, die Gegenwart desselben in diesen Pflanzen nach zwei verschiedenen Methoden nachzuweisen. Die erste derselben ist bequemer und leichter.

Man wird sich erinnern, dass bei den vorstehenden Versuchen, das Blei aus seiner Lösung durch Schwefelsäure gefällt wurde. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde concentrirt, und mit überschüssigem Ammoniak behandelt; beim Filtriren färbte sich die ammoniakalische Flüssigkeit blau, sie wurde übersättigt und mit einem Eisendraht zusammengebracht, der sich bald mit metallischem Kupfer überzog.

Daraus folgt, dass in der obenerwähnten Bleioxydlösung auch Kupfer enthalten ist. Dieses Metall ist aber so verbreitet, dass in dem Falle, wo der Nachweis desselben mit mehr oder weniger complicirten Operationen begleitet ist, stets noch Zweifel übrig bleiben. Darum haben wir das Resultat durch folgendes Verfahren controlirt, das allerdings länger, aber weit einfacher ist.

Wir brachten in ein grosses gläsernes Gefäss 1275 Grm. nicht getrocknete Fucusarten, setzten soviel Quellwasser hinzu, dass die Pflanzen vollständig bedeckt waren und sättigten die flüssige Masse mit gut gewaschenem Chlorgas. Das Gefäss wurde darauf verschlossen und 24 Stunden lang hingestellt. Dieselbe Operation wurde alle Tage wiederholt, bis die Fucusarten vollständig gebleicht waren; die Flüssigkeit wurde in eine Porcellanschale abgegossen, durch Abdampfen concentrirt, darauf durch Ammoniak gesättigt, filtrirt und durch vollkommen reine Essigsäure neutralisirt. Einige Tropfen von Ferrocyankaliumlösung ertheilten der ganzen Masse eine rothbraune Färbung. Wie man sieht, ist dieses Verfahren sehr einfach. Da das Chlor durch zwei Waschflaschen geströmt war, so konnte es unmöglich Kupfer in das Glasgefäss einführen. Das Glasgefäss, selbst angenommen, dass Kupfer darin enthalten war, konnte nicht soviel abgeben, um eine solche Reaktion hervorzubringen.

Von der Reinheit des Ammoniaks und der Essigsäure waren wir vollkommen überzeugt. Einigen mit Salzsäure gewaschenen Quadratcentimetern Papier wird man endlich nicht die Fähigkeit zuschreiben, in 350—400 Kubikcentimeter Flüssigkeit

so viel Kupfer zu bringen, dass dasselbe deutlich erkannt werden kann.

Das normale Vorkommen des Kupfers in der belebten Natur ist jetzt ein allgemein angenommenes Faktum; man kann daraus schliessen, dass wenn die Binnenpflanzen das Kupfer aus dem Boden ziehen, die Fucusarten dasselbe aus dem Meerwasser entnehmen.

Nach dem, was vorausgegangen ist, findet man sich zu der Frage veranlasst, ob das Blei als Begleiter des Silbers und Kupfers in dem Meerwasser, nicht auch diese beiden Metalle in dem Organismus begleitet. Wäre die Beobachtung von Millon hinsichtlich der Gegenwart des Bleis in dem Blute bestätigt worden, so wäre die Antwort bejahend.

Schlüsse.

In vorstehender Abhandlung haben wir die Gegenwart des Silbers, des Bleies und des Kupfers in dem Meerwasser, sowohl auf direktem Wege, als auch vermittelst der Fucusarten nachgewiesen. Dieses Resultat, das auf den ersten Blick sonderbar erscheinen mag, ist jedoch leicht zu begreifen, wenn man erwägt, das die Schwefelmetalle des Bleies und des Kupfers häufig in der Natur vorkommen; dasselbe ist mit dem Schwefelsilber der Fall. Das Salzwasser greift alle Schwefelmetalle an und verwandelt dieselben in Chlormetalle, die sich auflösen; die Wässer, welche auf den oberen Theilen der Erdoberfläche circuliren und fast alle Chlormetalle und alkalische Salze enthalten, wirken eben so wie das Meerwasser auf die natürlichen Schwefelmetalle und entziehen ihnen kleine Mengen der Metalle, die dann aufgelöst in das Pflanzengewebe eindringen. Dieselben Wässer bringen mit den Nahrungsmitteln die erwähnten Metalle in den Organismus.

Wenn die vorstehenden Versuche uns die Gegenwart des Silbers, des Kupfers und des Bleis in dem Ocean zeigen, die des Silbers in den alten Meeren, wie in den Pflanzen und Thieren, so sind diese Resultate, so sonderbar sie auch erscheinen mögen, mit den Naturgesetzen vollkommen übereinstimmend.

L.
Einiges über Molybdän.

Von
N. J. Berlin.

Die Resultate, die ich hier anzuführen habe, sind Früchte einer vor zwei Jahren vorgenommenen Untersuchung des Molybdäns, die ich aber aufgab, sobald ich vernommen hatte, dass L. Svanberg und Struve sich mit demselben Metalle beschäftigten. Indessen dürften diese Resultate verdienen angeführt zu werden, weil dieselben einige der Resultate theils bestätigen theils vervollständigen, welche die genannten Chemiker in ihrer verdienstvollen Abhandlung über die Verbindungen und das Atomgewicht des Molybdäns*) publicirt haben.

Molybdänsaure Ammoniakoxydsalze. Svanberg und Struve haben das neutrale, das zweifach-saure und ein Doppelsalz des letztern mit dem dreifach-sauren beschrieben und analysirt; dieses Doppelsalz ist es, welches am leichtesten und gewöhnlich gebildet wird, wenn man eine Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniak der Krystallisation überlässt. Ausserdem haben die genannten Chemiker die Existenz mehrerer sauren Salze angegeben.

Das genannte farblose Doppelsalz hat Berzelius als neutrales beschrieben. Zuweilen erhält man statt desselben ein Salz von einer mehr oder weniger intensiven blauen Farbe, welches Berzelius als zweifach-saures ansah. Dieses blaue Salz hat indessen vollkommen dieselbe Zusammensetzung wie das farblose, und die Farbe rührt von einer äusserst geringen Einmischung von molybdänsaurem Molybdänoxyd her, welches leicht gebildet wird, wenn eine Auflösung des farblosen Salzes einige Zeit in Berührung mit gewissen organischen Stoffen gelassen wird, wie z. B. wenn dieselbe auf einem Filtrirpapier eintrocknet.

Zu dem angeführten Salze habe ich das dreifach- und das vierfach-saure molybdänsaure Ammoniumoxyd hinzuzufügen.

---

*) [d]ies. Journ. Bd. XLIV, S. 257.

Dreifach molybdänsaures Ammoniumoxyd. Das Doppelsalz $\dot{A}m\dddot{M}o_2 + \dot{A}m\dddot{M}o_3 + 3\dot{H}$ wird unter gewissen Umständen in Berührung mit Wasser zersetzt, wobei das dreifach-saure Salz in Gestalt seidenglänzender, zusammengesetzter Krystallnadeln abgesetzt wird, ähnlich dem von Svanberg und Struve beschriebenen analog gebildeten Kalisalz. Die Umstände, worunter diese Zersetzung stattfindet, kann ich nicht mit Sicherheit angeben, doch scheint es, als wäre dazu eine Temperatur von + 10° und darunter erforderlich; ich habe daher das Salz nicht nach Belieben darstellen können. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, wird aber von heissem leicht gelöst und setzt sich bei der Abkühlung als eine körnige, am Glase haftende Krystallkruste daraus ab. Beim Trocknen schrumpft es ein, behält aber sein glänzendes, gefilztes Ansehen.

Eine unbestimmte Menge dieses Salzes gab 0,2145 durch Platinchlorid bestimmtes Ammoniumoxyd und 1,7235 Molybdänsäure. Es besteht daher aus

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Ammoniumoxyd	11,06	11,01
3 At. Molybdänsäure	88,93	88,99

nebst Krystallwasser, welches nicht bestimmt wurde. Die Flüssigkeit, woraus sich dieses Salz abgesetzt hatte, enthält zweifachsaures Salz, giebt aber beim Verdunsten Krystalle des gewöhnlichen Doppelsalzes, welche wieder durch Wasser zersetzt werden können.

Vierfach molybdänsaures Ammoniumoxyd. Wenn man zu einer Auflösung des gewöhnlichen Doppelsalzes Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure allmählich zusetzt, so bildet sich bei jedem Zusatz ein Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Fährt man damit fort, so geschieht es bald, dass die Flüssigkeit auf einmal zu einer Masse feiner Krystallnadeln erstarrt. Diese können durch Abtropfen von der Mutterlauge getrennt werden, welche kaum eine Spur Molybdänsäure enthält, und mit kaltem Wasser gewaschen werden kann, ohne dadurch merkbar aufgelöst zu werden. Dagegen werden sie von heissem Wasser ziemlich leicht gelöst. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab in zwei Versuchen 86,53 und 86,55 Molybdänsäure. Nach der Formel $\dot{A}m\dddot{M}o_4 + 2\dot{H}$ würde es 86,43 geben.

Atomgewicht des Molybdäns. Nachdem ich, so wie auch Svanberg und Struve, vergebens versucht hatte das Atomgewicht durch Reduktion der Säure in Wasserstoffgas oder in Ammoniakgas zu bestimmen, und die Versuche, eine konstante und dem Zwecke entsprechende Chlorverbindung darzustellen, gleichfalls fehlschlugen, nahm ich mir vor den Gehalt an Molybdänsäure im Salze $\dot{\text{Am}}\dddot{\text{Mo}}_2 + \dot{\text{Am}}\dddot{\text{Mo}}_3 + 3\dot{\text{H}}$ mit der möglichsten Genauigkeit zu bestimmen, da dieses Salz beim Trocknen über Schwefelsäure keinen Verlust erleidet und mit grosser Genauigkeit gewogen werden kann. Die Bestimmung geschah in der Weise, dass das fein geriebene und in einem Platintiegel gewogene Salz mit Salpetersäure gut durchtränkt und nachher langsam erhitzt wurde bis zur Austreibung der freien Salpetersäure und Zersetzung des gebildeten salpetersauren Ammoniumoxyds. Der Rückstand wurde noch einmal mit Salpetersäure angefeuchtet und bis zu einer Temperatur erhitzt, wobei noch keine Molybdänsäure verflüchtigt werden konnte, welches Verfahren wiederholt wurde, bis ich ein konstantes Gewicht der Molybdänsäure erhielt, welches ohne Schwierigkeit nach 2—3 Wägungen geschah.

I. 4,2470 Grm. farbloses Salz gaben 3,4655 Molybdänsäure.

II. 11,4590 Grm. farbloses Salz von einer andern Bereitung gaben 9,3520 Säure.

III. 6,1057 lichtblaues Salz gaben 4,9797 Säure.

IV. 7,6770 lichtblaues Salz von einer andern Bereitung gaben 6,2610 Säure.

Bei Berechnung dieser Versuche erhält man:

I.	81,598	p. C. $\dddot{\text{Mo}}$	entsprechend	dem	At.	Gew.	875,75
II.	81,612	„ „	„	„		„	876,57
III.	81,558	„ „	„	„		„	873,42
IV.	81,555	„ „	„	„		„	873,25
Mittel	81,581					Mittel	874,75

($\bar{\text{N}}$ = 175, $\bar{\text{H}}$ = 12,5).

Obwohl man dem hierdurch erhaltenen Atomgewicht des Molybdäns = 574,75 keine überwiegende Sicherheit zuerkennen kann, da dasselbe aus den für weniger sicher gehaltenen Atomgewichten des Stickstoffs und des Wasserstoffs berechnet ist, dürfte dasselbe doch den Beweis liefern, dass die von Svanberg und Struve gefundene und nach S = 200 berechnete

Zahl 575,83 die richtige oder der richtigen sehr nahe sein muss, nicht aber die nach S = 200,75 berechnete 588,966. Dadurch wird auch das Atomgewicht des Schwefels = 200 bestätigt, eben so wie die Uebereinstimmung desselben mit den für Stickstoff und Wasserstoff angenommenen Atomgewichten.

Molybdänsaures Molybdänoxyd. Bei Erhitzung der Molybdänsäure mit molybdänsaurem Ammoniumoxyd bei Ausschluss der Luft entstehen, nach den verschiedenen Gewichtsmengen beider, nicht nur verschiedene Quantitäten eines niedrigern Oxydationsgrades, sondern auch verschiedene Verbindungen desselben mit Molybdänsäure. Wenn das gewöhnliche Ammoniaksalz im gepulverten Zustande mit der doppelten Menge oder mehr Molybdänsäure in einem geschlossenen Tiegel erhitzt wird bis die Masse schmilzt, so erhält man, nach Auslaugen der überschüssigen Säure mit kaustischem Ammoniak, ein beinahe metallisch glänzendes, zwischen braungelb und violett gefärbtes Pulver, welches ich zuerst für das von Svanberg und Struve bei Reduktion des molybdänsauren Kalis in Wasserstoffgas erhaltene molybdänsaure Molybdänoxydul hielt, welches aber bei der Analyse sich als neutrales molybdänsaures Molybdänoxyd zeigte. Es wird von Salpetersäure leicht oxydirt, aber von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen.

3,223 dieses Oxyds in einem langsamen Luftstrome gelinde erhitzt gaben 3,3485 Molybdänsäure; es besteht also aus

	Gefunden.	Berechnet.
3 At. Molybdän =	68,306	68,348
8 At. Sauerstoff =	31,694	31,652 (Mo = 575,83).

Beim Glühen der Molybdänsäure mit einer grössern Quantität Ammoniaksalz wurde ein braunes, nicht glänzendes Pulver eingemischt, welches weniger Sauerstoff enthielt.

LI.

Ueber die Einwirkung des Kohlenoxydgase auf den Kornwurm.

Von

G. Barruel.

(*C. R. XXIX, 89.*)

Vollkommen entwickelte Kornwürmer wurden in unreine Kohlenoxydgas getaucht, welches aus Oxalsäure mittelst Schwe felsäure erhalten worden war; sie starben augenblicklich, we nigstens wurden sie sofort unbeweglich; war indessen die Ei wirkung des Gases nicht zu lange andauernd, so erwachte sie, wenn sie an die frische Luft gebracht wurden, nach einig Zeit wieder; waren sie 48 Stunden im Gase, so war der Te vollkommen.

Die Larven dieser Insekten wurden in Kohlenoxydgas g taucht, welches jedoch ein wenig atmosphärische Luft enthie Die Unbeweglichkeit trat erst nach 10 Secunden ein; neue La ven hinzugebracht, wobei etwas Luft mit dem Kohlenoxydg wechselte, wurden in gleicher Zeit unbeweglich. Nach 24 Stu den wurden die Thiere an die Luft gebracht; nach 2 Stund waren sie wieder erwacht, starben jedoch, nachdem man s nochmals in Kohlenoxydgas tauchte.

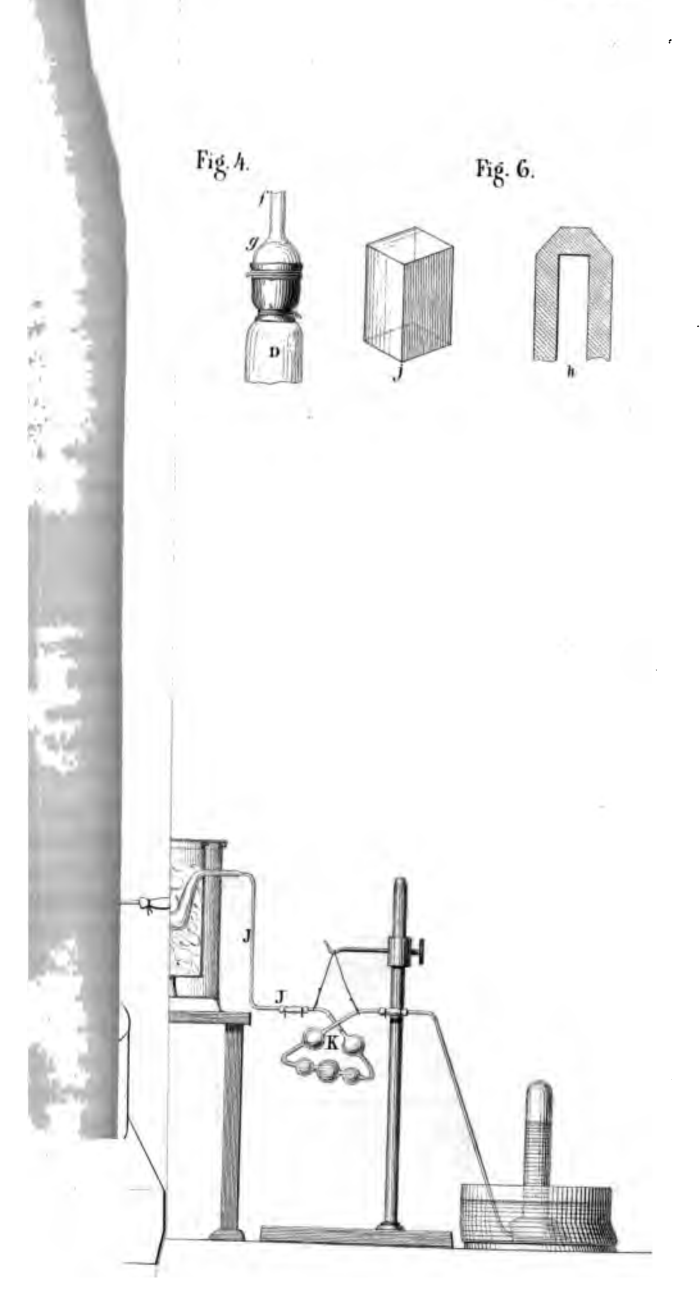
Hiernach ist es also leicht, den Kornwurm in den ve schiedenen Zuständen seiner Entwickelung durch selbst unrein Kohlenoxydgas zu tödten. Versuche, ob die Eier des Kor wurms sich in Kohlenoxydgas entwickeln, habe ich angestel sie sind jedoch noch nicht vollendet. — Ich glaube, dass die Versuche einiges Nützliche für die Aufbewahrung des Getreid darbieten, welches man genöthigt ist zu versenden; namentli wo dies nicht in Form von Mehl geschehen kann, oder we sich dasselbe erhitzt, und dadurch verdirbt, was namentlich den tropischen Gegenden einzutreten pflegt*).

---

*) Caillat fand, dass Ammoniak, selbst flüssiges, wenn die Ko würmer hineingetaucht würden, denselben nicht wesentlich schädlich wä Little hatte dies nämlich als Vertilgungsmittel empfohlen, dageg fand er den Geruch des Theeres den Thieren sehr schädlich, so d sie nach mehreren Stunden davon starben. (Ibid. 421.)

448

Tab. I.



LII.
Ueber die Eudiometrie.

Von

R. F. Marchand.

Lange Zeit hat man sich begnügt, bei den Analysen der se eine oberflächliche Genauigkeit zu erreichen, ohne sich chenschaft zu geben, wie gross die Schärfe der Beobachtung , die man gewöhnlich erreichte, bis zu welchem Grade man steigern könne, und wie weit sie, zur Feststellung einer zahl von Thatsachen gebracht werden müsse.

Man hat häufig hier den falschen Grundsatz befolgt, dass e kleine Anzahl genauer Beobachtungen, durch eine grosse zahl ungenauer ersetzt werden könne. Es muss vielmehr auf Vervollkommnung der Methode, des Mittels zur Beobachtung, grösste Sorgfalt verwendet werden, diese sich aber auch, ben der Schärfe, auszeichnen durch Einfachheit und Zugängikeit.

In neuster Zeit ist der Gasanalyse eine grössere Sorgfalt widmet worden, wie früher, man hat besonders zwei verschiee Principien verfolgt, *das der Wägung* und *das der Mesg.* Jenes wurde von Brunner, später von Dumas, und der Bestimmung der Zusammensetzung der organischen ffe namentlich von Liebig benutzt, diess besonders durch nsen, Regnault und endlich durch Doyère vorzugsweise sgebildet.

Indem die Gasmessung auf die vollkommenste physikalische eise ausgebildet wurde, war es möglich, die Genauigkeit der igungsmethode zu übertreffen, denn es ist klar, das es leichist, ein Gasvolumen von 100 C. C. mit Sicherheit bis auf C. C. zu messen, als 100 Milligramme desselben bis auf 1

Milligramm genau zu wägen, da zu der Wägung einige Apparate erfordert werden, deren Last und hygroskopischer Zustand der Schärfe der Bestimmung entgegensteht.

Die trefflichen Methoden, welche Bunsen erdacht und sorgfältig geprüft hat, sind von Kolbe ausführlich beschrieben worden, in Liebig's und Poggendorff's Handwörterbuch der Chemie Bd. 2. Art. Eudiometrie*). Regnaults Methode in der Abhandlung über die Respiration der Thiere von Regnault und Reiset, *Annales de Chimie et de Physique T. XXVI, 299* **) und die von Doyère als erster Theil einer Untersuchung über die Respiration *Annales de Chimie et de Physique T. XXVIII, 1.*

Indem ich die beiden ersten Methoden genau studirte, und sie z. Th. benutzte, bin ich zu der gelangt, welche ich hier beschreiben will, da sie mir hinreichende Vortheile darzubieten scheint, wenn sie gleich das Wesentlichste aus der einen oder andern Methode entlehnt hat.

Bei der Gasmessung soll entweder ein absolutes Gasvolumen bestimmt, und daraus das absolute Gewicht desselben abgeleitet, oder es sollen zwei verschiedene Gasvolumina mit einander verglichen werden. In beiden Fällen ist es nöthig die genaue Bestimmung des Drucks und der Temperatur vorzunehmen, bei denen die Messung gemacht ist; und unter dem sich das Gas jedesmal befindet.

Als Prout die Untersuchung über die Kohlensäuremenge machte, welche der Mensch unter verschiedenen Verhältnissen ausathmet***), begnügte er sich, den Barometerstand des Tages einmal aufzuzeichnen; dennoch gehen seine Angaben auf Hundertel von Procenten. Bereits ein Beobachtungsfehler von $\frac{1}{10}$ Millimeter im Druck von 760mm, also etwa am Barometer, macht ein Volumen von 100 auf 100,012 steigen oder auf 99,987 fallen; ein Fehler von einem ganzen Millimeter bewirkt eine schein-

---

*) Nicht so vollständig in der Abhandlung von Bunsen und Playfair: Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenbereitung : dies Journ. XLII, 154.

**) Auch im Auszuge in diesem Journ. XLIII, 174; vollständig übersetzt: Liebig's und Wöhler's Annalen der Chemie und Pharmacie XIII, 92. 129.

***) Schweigger's Journal B. XV. 1815.

bare Vermehrung des Volumens von 100 Vol. auf 100,132 oder eine Verminderung auf 99,738. Der Druck, unter welchem das zu messende Gas sich befindet, muss also mindestens auf $\frac{1}{10}$ Millimeter bekannt sein. Um die barometrische Pression zu kennen, benutze ich ein Fortinsches Barometer von Butzenzeiger, welches eine Ablesung von $\frac{1}{100}$ Linie gestattet; hat man kein so kostbares Instrument zur Verfügung, so wendet man am besten ein solches an, welches eine auf einen Spiegelstreifen aufgetragene Skala, nach der Angabe von Wilh. Weber, trägt.*)

Die Temperatur des Gases muss bekannt sein auf $\frac{1}{50}$ eines Grades. Ein Beobachtungsfehler bei 15° von $+\frac{1}{50}$° C. giebt eine Veränderung des Volumens von 100 auf 100,007. War der Fehler $\frac{1}{10}$ eines Grades bei 15°, so steigt der Fehler für das Volumen auf 100,035.

Es kommt nicht darauf an, ein völlig genaues Thermometer zu benutzen, wenn dasselbe nur hinreichend empfindlich ist. Zu absoluten Bestimmungen wird es mit einem Normalthermometer verglichen. Die Thermometer, welche ich benutze, haben lange Quecksilbergefässe von 95 Millimeter Länge; die einzelnen Grade sind 10 Millimeter lang, und in 10 Theile getheilt; man kann bequem Huntertel Grade schätzen. Die Instrumente sind so empfindlich, dass sie bereits nach 2 Minuten beträchtlich steigen, wenn man sich ihnen auf 6—8 Fuss nähert. Damit das Thermometer die Temperatur des zu messenden Gases anzeige, würde es am besten sein, es in dasselbe einzubringen. Dies ist nur sehr selten möglich; Regnault erlangte die Sicherheit in der Temperaturbestimmung dadurch, dass er die Messröhre mit einer Wasserhülle von bestimmter Temperatur umgiebt. Dadurch werden die äussern Einflüsse ziemlich vollständig entfernt; Doyère benutzt dieselbe Vorsicht. Dieses zweckmässige Verfahren erfordert einige umständliche und oft unbequeme Vorrichtungen. Es kann entbehrt werden, wenn man über ein Zimmer verfügen kann, welches zu keinem andern Zweck benutzt und nicht von der Sonne oder den reflektirten Strahlen getroffen wird. Ist letzteres der Fall, so müssen zu diesen Zeiten dichte Vorhänge oder Läden den äussern Einfluss

*) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie XL. 27.

der Wärme abhalten; natürlich ist dann auch keine Messung möglich.

Die meisten Beobachtungsfehler bestehen in falschen Temperaturbestimmungen. War die des Zimmers gestiegen oder gefallen gewesen und die Luft bereits auf die früher beobachtete Temperatur zurückgegangen, so kann das Sperrquecksilber noch eine 4—5° verschiedene von der der Luft zeigen; natürlich ist das gesperrte Gas dann nicht durchgängig so warm, wie ein daneben hängendes Thermometer anzeigt. Um möglichst genau die Temperatur des zu messenden Gases kennen zu lernen, muss man die der Luft dicht neben der Messröhre nehmen, und zwar zugleich die des sperrenden Quecksilbers an der Oberfläche. War die Zimmertemperatur veränderlich gewesen, so findet man, dass das Thermometer oft beim Einsenken um einige Zoll in das Quecksilber 1—2 Grad sinkt.

Ein Zimmer, welches geheitzt gewesen, oder durch den Aufenthalt von Menschen, oder durch äusseren Wärmewechsel erwärmt worden, zeigt in den verschiedenen Höhen sehr verschiedene Temperaturen; ein solches, welches fünf Stunden zuvor geheitzt gewesen, während der eiserne Ofen inzwischen vollkommen erkaltet war, zeigte in drei Beobachtungen:

Oberes Thermometer	29°	25,8°	30,2°
Unteres Thermometer	18°	17,6°	18°
Differenz	11°	8,2°	12,2°
Abstand der Thermometer von einander	3005mm	2835mm	2565mm.

In einem ungeheitzten Zimmer, welches seit 10 Stunden von Niemand betreten worden war, zeigte, ohne dass die Sonnenstrahlen hätten wirken können, ein Thermometer eine Wärme von 17,95°, und ein 800 Mm. darüberhängendes 18,3°. Das Thermometer muss daher nahe an der Messröhre, und sein Gefäss etwa in der Mitte der Höhe der ganzen Röhre sich befinden. Die Ablesung geschieht durch ein Fernrohr.

Die Temperatur des Zimmers ist sehr selten die des Barometers, wenn dasselbe, wie man es gewöhnlich aufstellt, sich in der Nähe des Fensters befindet; man muss deshalb die Temperatur des Massstabes und die des Quecksilbers am Barometer mit Genauigkeit bestimmen, um dasselbe auf 0° reduzu können. Sind im Zimmer, in welchem das Barometer findet, beträchtliche Schwankungen eingetreten, so giebt

das Thermometer, welches die Temperatur des Quecksilbers anzeigen soll, dieselbe nicht genau an; es dauert ziemlich lange, ehe sich die Temperaturen ausgleichen. Friedrich Hoffmann und Kaemtz haben besonders auf diesen Umstand aufmerksam gemacht. Um die Kuppe von Quecksilber zu erhalten, damit ein gleichartiges Ablesen stattfindet, darf man nicht das Instrument heben und senken; es wird dadurch das Quecksilber, wie Reich mir zuerst mitgetheilt hat, nicht unerheblich erwärmt; ein gelindes Klopfen genügt vollkommen.

Da man beim Ablesen des Gasvolumens nicht die Messröhre so tief in das Quecksilber einsenken kann, dass das Niveau ausserhalb und innerhalb gleich hoch steht, indem eine genaue Messung auf diese Weise kaum möglich ist, so hat man von der auf 0° reducirten Quecksilberhöhe noch die abzuziehen, welche die Quecksilbersäule in der Messröhre darbietet. Diese wird scharf gemessen und gleichfalls auf 0° reducirt, und sodann in Rechnung gebracht. Diese Reduktion darf nicht unterlassen werden, wenn es sich um genaue Bestimmungen handelt eine Höhe von 40 Millimetern bei 14° gemessen, würde einer bei 0° gemessenen von nur 39,9 Mm. entsprechen.

Um die Messung des Gases selbst, oder eine Vergleichung zweier Volumina auszuführen, bediene ich mich folgenden Verfahrens:

I. *Absolute Messung eines Gas-Volumens.*

Soll ein Gasvolumen gemessen werden, um das Gewicht desselben daraus zu berechnen, so wende ich ein Glasrohr von 25 Mm. Durchmesser und etwa 200—300 Kubikcentimeter Inhalt an. Es ist von 10 zu 10 C. C. mit dem Diamant fein eingetheilt. Das Normalmass, mit welchem es ausgemessen, ist eine starke, unten zugeschmolzene Glasröhre, welche oben abgeschliffen ist, und bei 756,37^{mm} und 11° C. mit reinem Quecksilber ausgewogen wurde. Es fasste 135,692 Grm. mit Platingewichten ausgewogen, die auf das Vacuum reducirt waren.

Die Eintheilung geschah mit einer vom Herrn Mechanikus Bötticher in Berlin ausgeführten Volumentheilmaschine, welche fast die Genauigkeit einer Längentheilmaschine besitzt. Da die *unvermeidlichen Fehler* bei diesen Theilungen, sich natürlich *mit einem jeden Theilstriche* vermehren, so wende ich so wenig

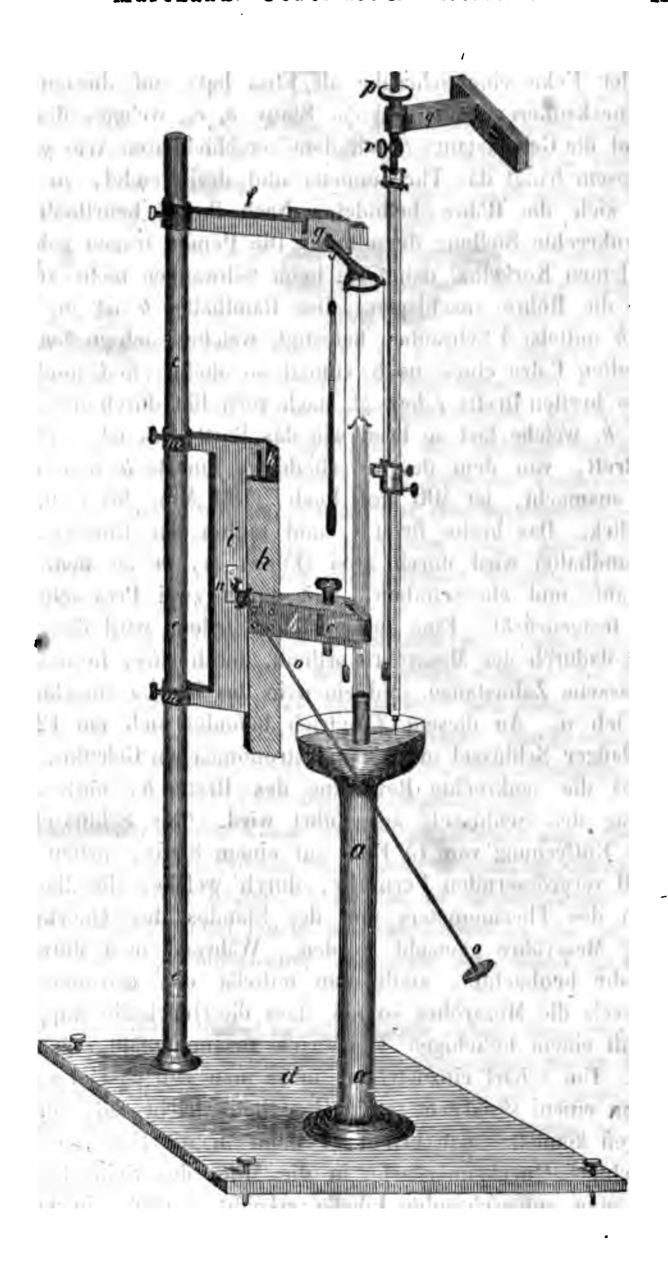
Theilstriche wie möglich an. Eine Röhre von 200 C. C. Inhalt erhält also nur 20 Theilstriche, so dass die Fehler der Theilung vollkommen verschwindend werden.

Dieselbe Röhre wird benutzt, um bei sehr grossen relativen Volumendifferenzen die Messung auszuführen, und ist daher nach Art der Bunsen'schen Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindräthen versehen, welche das Ueberschlagen des elektrischen Funkens gestatten.

Das Eudiometer wird, nachdem es sorgfältigst ausgetrocknet ist, mit Quecksilber gefüllt, ohne dass sich Luft an den Gefässwandungen ansetzt, indem man durch einen langen, bis auf den Boden reichenden, in eine Spitze ausgezogenen Trichter das Quecksilber ausgiesst. Das Gas wird aus dem Entbindungsapparat in die Röhre eingeleitet, oder auf irgend eine andere Weise eingebracht. Soll es im Zustande höchster Feuchtigkeit gemessen werden, so hat man die Kuppe mit einem Tropfen Wasser benetzt; ist es feucht und soll es trocken gemessen werden, so bringt man eine, an einen Platindrath angegossene Chlorcalciumkugel bis in die Mitte der Röhre hinein, und lässt sie 5—6 Stunden dort verweilen. Es ist dies das von Bunsen angewendete Verfahren. Darauf bringt man, nachdem die Kugel entfernt ist, die Röhre in den Messapparat.

Dieser besteht aus einem etwa 5—700mm hohen Kropfcylinder, *a*, *a*, dessen Kropf 200mm im Durchmesser hat*). Mittelst eines Bandhalters *b*, dessen Band *c* etwa 40mm breit ist, wird die Röhre an dem Stellapparat gegen die gerade ausgefeilte Korkunterlage angepresst. Der Bandhalter ist der allgemein angewendete, jedoch mit einer kleinen, aber wesentlichen Verbesserung, die darin besteht, dass das eine Ende des Bandes in ein backenförmig gekrümmtes starkes Eisenblech, von der Breite des Bandes endet; es ist mit einem Knöpfchen versehen. Dieser breite Hacken wird an einen starken eisernen Stift, der durch den Halter senkrecht hindurchgeht, eingepasst, so dass man das Band leicht befestigen, und völlig lösen und somit die Röhre auch leicht einsetzen und befestigen kann. Die eingespannte Röhre wird senkrecht gestellt, durch die Stellschrau-

*) Diese Cylinder, auch nur 300 Mm. hoch, liefert die Zechliner *Glashütte bei* Rheinsberg vorzüglich gut.


p
q
r
l
g
m
k
i
h
n
b
c
o
a
d

ben des Fussbrettes *d*, welches am besten dreieckig ist, und an jeder Ecke eine Schraube als Fuss hat; auf diesem steht der Quecksilbercylinder, und das Stativ *e, e*, welches den Halter und die Gelenkstange *f*, mit dem verschiebbaren Arm *g* trägt. An diesem hängt das Thermometer und drei Pendel, in deren Mitte sich die Röhre befindet. Nach ihnen beurtheilt man die senkrechte Stellung derselben. Die Pendel tragen jeder einen kleinen Korkring, damit sie beim Schwanken nicht zu heftig an die Röhre anschlagen. Der Bandhalter *b* ist an einem Brett *h* mittelst 4 Schrauben befestigt, welches sich in dem ausgehobelten Falze eines noch einmal so dicken und noch einmal so breiten Bretts *i* bewegt, nach vorn hin durch die eiserne Leiste *k*, welche fast so breit wie das Brett dick ist, gehalten. Das Brett, von dem der verschiebbare Einsatz *h* den vierten Theil ausmacht, ist 400 Mm. hoch, 180 Mm. breit und 25 Mm. dick. Das breite Brett *i*, und mithin der Einsatz *h* und der Bandhalter wird durch zwei Hülsen *m, m* an dem Stativ *e, e* auf- und abgeschoben, und durch zwei Pressschrauben daran festgedrückt. Eine äussert feine Stellung wird dem Brette *h* und dadurch der Messröhre ertheilt, durch eine, in das Brett eingelassene Zahnstange, und einen in das Brett *i* eingelassenen Zahntrieb *n*. An diesem Zahntrieb befindet sich ein 12—15 Fuss langer Schlüssel mit einem astronomischen Gelenke, durch welches die senkrechte Bewegung des Bretts *h*, mittelst der Drehung des Schlüssels ausgeführt wird. Der Schlüssel ruht in der Entfernung von 15 Fuss auf einem Stativ, neben einen 25 Mal vergrössernden Fernrohr, durch welches die Beobachtungen des Thermometers und des Standes des Quecksilbers in der Messröhre gemacht werden. Während man durch das Fernrohr beobachtet, stellt man mittelst des astronomischen Schlüssels die Messröhre so ein, dass die Quecksilberkuppe genau mit einem beliebigen Theilstrich zusammenfällt, den man notirt. Um scharf einzustellen, muss man zunächst das Fernrohr an einem senkrecht stehenden Stativ leicht auf- und abbewegen können; man bringt es dann in die Höhe, dass die beobachtete Quecksilberfläche in die Mitte des Sehfeldes fällt; durch eine aufgeschraubte Libelle erkennt man die horizontale Richtung des Fernrohrs. Die Beobachtung darf erst eine Stunde, frühestens eine halbe Stunde später gemacht werden, nachdem

man sich in der Nähe des Apparats befunden hat; je niedriger die Temperatur des Zimmers ist, desto länger muss diese Zwischenzeit sein. Am besten ist es, inzwischen das Zimmer nicht zu betreten. Diese Vorsicht, auf welche namentlich Bunsen hingewiesen, ist durchaus nothwendig, wenn man genaue Resultate haben will.

Man beobachtet zuerst das Thermometer, auf welches man das Fernrohr gerichtet nach der letzten Beobachtung hat stehen lassen. Um mit Sicherheit die einzelnen Bruchtheile eines Zehntels des Grades schätzen zu können, befindet sich im Fernrohr ein Ocular-Mikrometer; mit dem mittelsten Theilstrich desselben lässt man die kleine Quecksilberkuppe des Thermometers zusammenfallen, und beobachtet der wievielte Theilstrich des Mikrometers mit dem nächsten Theilstrich des Thermometers coincidirt, ferner, wie viel Theilstriche des Mikrometers überhaupt auf eine Abtheilung ($\frac{1}{10}$° in diesem Falle) gehen. Man ist hierdurch im Stande, mit der grössten Schärfe $\frac{1}{100}$ eines Grades zu bestimmen*).

Nachdem die Temperatur genommen ist, stellt man das Fernrohr auf die Messröhre, hebt dieselbe mittelst des Hookeschen Schlüssels etwa 20 Millimeter, und lässt sie dann ohne das Quecksilber schwanken zu lassen, durch langsame Drehung des Schlüssels sinken, bis die Quecksilberkuppe auf das Schärfste mit dem Theilstrich zusammen fällt.

Bei dieser Art der Einstellung ist die Kuppe stets gleichartig. Einen kleinen, jedoch wohl kaum messbaren Unterschied macht die Form der Kuppe, wenn das zu messende Gas einmal trocken und einmal feucht ist; meist wird die Messung bei dem gleichen hygrometrischen Zustande des Gases gemacht werden.

Um die Höhe der Quecksilbersäule über dem äusseren Niveau zu bestimmen, wird neben der Messröhre ein in Millimeter eingetheilter Massstab aufgehängt, welcher durch eine Schraubenscheibe, die nach Art eines Stirnrades Zähne auf der

---

*) Am besten wendet man drei Walferdin'sche Thermometer an, von denen das erste von 0—10°, das zweite von 10—20°, das dritte von 20—30° geht. Die einzelnen Grade kann man dann sehr gut 20 Millimeter lang, und in 20 Th. getheilt nehmen.

Peripherie hat, *p*, auf und ab bewegt werden kann. Diese Scheibe wird durch eine, auf dem Untergestell festsitzende unendliche Schraube mittelst eines astronomischen Schlüssels von dem Beobachter gedreht. (Der Schlüssel und die unendliche Schraube sind in der Zeichnung fortgelassen). (Siehe den Holzschnitt auf S. 455.)

Durch die Schraubenscheibe *p* geht senkrecht eine Schraube, welche an zwei Seiten abgestumpft ist, und in einem Stahlcylinder auf dem die Scheibe ruht, und der in der eisernen Unterlage *q* fest eingelassen ist, dadurch eine Führung, ohne dass der davon hängende Massstab bei Drehung der Scheibe nicht mit gedreht wird.

An der Schraube selbst befindet sich das doppelte Gelenke *r*, in welchem der dann in einem Charnier hängende Massstab senkrecht um seine Axe gedreht werden kann. Er selbst ist von Schmiedeeisen, etwas über ein Meter lang, und trägt die Meter-Eintheilung in halben Millimetern; daran ist durch leichte Reibung ein Schlitten verschiebbar, der einen Nonius trägt, dessen Diopter mit der Höhe der Quecksilberfläche eingestellt wird; besser ist der Diopter durch ein kleines Fernrohr mit Faden und Libelle ersetzt. Der Nonius erlaubt mittelst einer Lupe unmittelbar $\frac{1}{100}$ Millimeter abzulesen. Der Nonius mit dem Fernrohr wird durch eine Mikrometerschraube eingestellt, wenn der Schlitten durch eine Pressschraube fixirt ist.

Bevor man diese Einstellung macht, stellt man den Massstab selbst so ein, dass die Spitze, in welcher er endet, die Quecksilberfläche in dem Kropfcylinder *a* berührt. Diese Spitze ist von dem Anfange der Theilung genau 10 Mill. entfernt; diese müssen zu der gefundenen Höhe stets hinzugerechnet werden. Da man sich bei diesem Einstellen dem Apparate nähern muss, so wird das Gasvolumen etwas erwärmt und ausgedehnt werden; dadurch ist das Quecksilber in der Massröhre etwas gesunken, also in dem Cylinder *a* ein wenig gestiegen, so dass man einen kleinen Fehler hierbei begehen muss. Dieser ist ganz unmessbar; denn selbst bei viel längerem Verweilen als erforderlich ist, fiel das Niveau in der Massröhre etwa $\frac{1}{5}$ Millimeter, da die Oberfläche des Cylinders *a* sich gegen den Durchschnitt der Massröhre etwa wie 100 : 1 verhält, so stieg das Quecksilber in dem Cylinder um $\frac{1}{500}$ Millimeter, um so viel

wurde der Massstab also zu hoch eingestellt. Man kann diesen Fehler übrigens leicht in Rechnung bringen.

Bedeutend würde jedoch der Fehler werden, wenn man mit dem kleinen Fernrohr des Nonius die Höhe der Quecksilberkuppe in der Massröhre nehmen wollte. Man muss hier den Theilstrich, auf welchen die Kuppe des Quecksilbers eingestellt gewesen war, genau ablesen. Hat man die Ablesung der Höhe gemacht, so beobachtet man die Temperatur des Massstabes an zweien auf die Rückseite eingelassenen Thermometern und reducirt die Länge für den Massstab auf 0°.

Da der Massstab der kostbarste Theil des ganzen Apparats ist, so habe ich ihn durch eine einfache Verrichtung ersetzt, welche jedoch nicht die Schärfe, die man auf diese Weise erlangen kann, gestattet.

Das in Volumen getheilte Eudiometer erhält nämlich dann noch eine Eintheilung der Länge nach in Millimetern, welche neben der Volumentheilung fortgeht, so dass beide zugleich beobachtet werden können. Die längere Eintheilung ist eingeätzt. Das Messverfahren der Quecksilberhöhe ist dann dasjenige, welches sogleich beschrieben werden sollte.

Hat man auf diese Weise das Volumen des Gases bestimmt, durch die Einstellung des Quecksilberniveaus auf dem Theilstrich, so hat man dasselbe zu reduciren auf 0° und 760Mm B. (wenn man das Gewicht daraus berechnen will, oder auf einen andern Druck und eine andere Temperatur, wenn man dieses Volumen mit einem andern vergleichen will).

Die Temperatur, welche man in Rechnung zu bringen hat, zeigt das Thermometer unmittelbar an, oder die Vergleichungstabelle mit dem Normalthermometer. Die Barometerhöhe wird auf 0° reducirt, von dieser Höhe die Quecksilberhöhe in der Messröhre abgezogen. Diese findet man, nachdem der Massstab auf 0° reducirt ist, durch gleichfalls ausgeführte Reduktion der so erhaltenen Quecksilbersäule auf 0° für das Quecksilber.

II. Vergleichung zweier Gasvolumen mit einander.

Die Vergleichung wird in einer und derselben Messröhre ausgeführt; ist die Differenz beider Volumina bedeutend, so wendet man das vorher beschriebene Verfahren an, und benutzt

Messröhren, welche dem Volumen nach eingetheilt sind; ist die Differenz gering, etwa nur $\frac{1}{10}$ des ganzen Volumens, so bedient man sich der Messröhren, welche nur der Länge nach in Millimeter getheilt sind; sie werden nicht calibrirt.

Jenes erste Verfahren wird z. B. bei Luftanalysen, in denen der Sauerstoff bestimmt wird benutzt, dieses letztere, bei der Analyse der Gase, welche z. B. bei der Respiration der Thiere oder Pflanzen aufgesammelt werden, wenn es nur darauf ankommt, den Kohlensäure-Gehalt zu bestimmen.

Die Ausführung des ersten Verfahrens fällt mit dem so eben beschriebenen vollkommen zusammen; es ist daher nur noch nöthig, das zweite zu beschreiben.

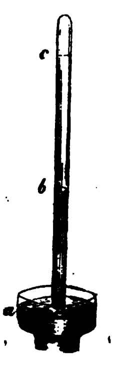
Die Messröhren sind mit grosser Sorgfalt auf einer Längentheilmaschine, nach einer genauen Kopie des Originalmeters von Herrn Mechanikus Hoffmann in Leipzig getheilt; Die Glasröhre ist mit Kupferstecher-Aetzgrund überzogen, die Theilung mit einer feinen Stahlspitze aufgetragen. Durch Aetzung mit fluorwasserstoffsauren Dämpfen wird sie sichtbar gemacht. Die Bezeichnung der Theilung geht von unten nach oben; am zugeschmolzenen Ende steht die höchste Zahl.

Die Vergleichung der verschiedenen Gasvolumina wird dadurch hergesellt, dass man das gleiche Volumen bei ungleichem Druck herstellt. Nachdem man das trockne Gasvolumen in den Messapparat gebracht hat, stellt man die Quecksilberkuppe auf einen beliebigen Theilstrich der Längentheilung ein. Hat man Kohlensäure darin zu bestimmen, so bringt man die Röhre in eine Quecksilberwanne, und führt eine Kugel von wasserhaltigem Kalihydrat an einem Platindrath ein. Nach 18 Stunden entfernt man die Kugel. War die Temperatur des Zimmers sehr niedrig, nahe an 0°, so geschieht die Absorption der Kohlensäure so langsam, dass sie bei wenigen Procenten noch nicht in 24 Stunden vollendet ist. Ist die Absorption geschehen, so bringt man die Röhre wieder in den Apparat, und stellt sie so hoch, dass die Quecksilberkuppe mit dem vorher bemerkten Theilstriche zusammenfällt. Die Quecksilberhöhe muss grösser, der Druck also geringer sein, unter dem sich das Gas jetzt befindet, da es sonst, bei Gasverlust, nicht das gleiche Volumen einnehmen könnte. Nachdem man die Temperatur genommen, so muss man daher auch jetzt die Höhe der Quecksilbersäule mit

Genauigkeit bestimmen. Dies kann man gleichfalls mit Hülfe des oben beschriebenen Massstabes, oder mit einem einfachen, wenn auch nicht so genauen Verfahren und Instrumente.

Neben der Messröhre hängt man ein Messinglineal auf, welches in einer feinen Spitze endet und drei Theilstriche trägt, welche von der Spitze 100, 200 und 300 Millimeter entfernt sind. An dem Linial befindet sich ein Schlitten, der festgepresst werden kann, und einen wagerechten Zeiger trägt, dessen ebene abgeschliffene obere Seite mit einem Striche auf dem Schlitten zusammenfällt, so dass der Zeiger dieselbe Entfernung von der Spitze des Lineals hat, als dieser Strich. Der Schlitten wird so geschoben, dass dieser Strich mit dem ersten, zweiten oder dritten Theilstrich genau zusammenfällt. Man hängt den Massstab an einem ausgeglühten starken Eisendrathe auf, welcher über eine grosse Messingrolle geht, und um einen, in den Tisch wagerecht eingebohrten eisernen Wirbel, wie ein Claviersaitenwirbel, mit grossen Flügeln als Handhabe versehen, geschlungen ist. Mit Hülfe dieses Wirbels stellt man die Spitze des Lineals genau auf die Quecksilberoberfläche ein. Das Lineal ist so gestellt, dass der Zeiger zwischen das Fernrohr und die Messröhre fällt, und diese Ebene senkrecht durchschneidet. Durch das Fernrohr bestimmt man, mit welchem Theilstriche der in Millimeter eingetheilten Messröhre der Zeiger zusammenfällt, oder schätzt, wie viel er von dem darauf folgenden entfernt ist. Hierbei thut das Ocularmikrometer besonders gute Dienste, indem man sonst nicht im Stande ist, bis auf $\frac{1}{10}$ Millimeter genau zu messen.

Die Quecksilberhöhe wird nun einfach berechnet. Gesetzt der Zeiger befinde sich 300 Mm. von der Spitze oder dem Quecksilberniveau *a* entfernt, und träfe die Messröhre bei *c*, wo die Zahl 396,7 steht, während das Niveau in der Röhre bei *b* auf den Theilstrich 225 eingestellt ist, so ist natürlich von *a* bis *c* = 300 Mm. von *b* bis *c* = 396,7 weniger 225 Mm. = 171,7; also von *a* bis *b* = 300 bis 171,7 = 128,3 Mm. Die Höhe von *a* bis *b* findet man also ganz einfach, wenn man die 300 Mm. von der Zahl bei *c* (396,7) und die Differenz von 225 abzieht.



Auf diese Weise findet man die Höhe, wenn man das in Volumina eingetheilte Eudiometer mit einer Längentheilung versieht, wodurch der Apparat freilich um ein sehr bedeutendes wohlfeiler wird.

Sind beide Beobachtungen gemacht, so reducirt man, indem man das Volumen *V* der ersten Beobachtung mit seinem Druck und seiner Temperatur gleich 100 setzt, das gleiche Volumen *V* der zweiten Beobachtung auf die gleichen Verhältnisse; man erhält dadurch *V'*. *V* — *V'* giebt in Procenten die Menge des verschwundenen Gases. Am besten macht man von demselben Gase immer zwei Analysen, sie dürfen nicht mehr von einander differiren als höchstens um 0,03%; bei grösster Sorgfalt erreicht man die Uebereinstimmung bis auf Bruchtheile von hundertel Procenten.

Eine ausgeathmete Luft wurde durch Chlorcalcium getrocknet, gemessen und durch Kali von der Kohlensäure befreit; sodann wieder gemessen; folgende Beobachtungen wurden gemacht.

Erste Röhre.

	Mit Kohlensäure.	Ohne Kohlensäure.
H	23 Mm.	43 Mm.
T	10.6 °C.	10,4° C.
B	760,80 Mm.	759,47 Mm. auf 0° *red.*

Wird 22Mm Hg von 10,6° auf 0° reducirt, so giebt dies 21,96; und 43Mm giebt 42,93, also *V* bei 10,6° und 738,84Mm = *V'* bei 10,4° und 716,54Mm, also *V'* bei 10,6° und 738,84Mm = 97,051.

Zweite Röhre.

	1.	2.
H	26,3 Mm.	50,6 Mm.
T	10,8°	9,4°
B	760,11 Mm.	759,24 Mm.

Hier wird *V'* = 97,054. Differenz zwischen beiden Beobachtungen 0,003.

Eine zweite Beobachtung, welche die Schärfe der Methode beweist, ist folgende: Das Gas wurde in der Röhre gemessen, einige Stunden darin gelassen, und wieder gemessen. Die Temperatur des Zimmers hatte sich nicht geändert, nur der Barometerstand.

	1.	2.
H	32,9 Mm.	33,4 Mm.
T	10,9°	10,9°
B	758,07 bei 11,5°	758 bei 10,6°
V	100	V'=100,007.

V und *V'* hätten beide vollkommen übereinstimmen müssen.

Ueber den Fehler des Meniskus.

Wenn man das Volumen eines Gases in einer calibrirten Röhre bestimmt, so hat man bei dem Ablesen des Volumens unmittelbar einen Fehler, den man, wie Bunsen, den des Meniskus nennen kann. Auf die Ursache dieses Fehlers, und die Mittel ihn zu vermeiden, oder ihn zu berechnen, hat Bunsen in diesem Journ. Bd. XLII, 156 aufmerksam gemacht. Wird nämlich die Röhre calibrirt (mit Quecksilber ausgemessen), so geschieht die Ausmessung, während das zugeschmolzene Ende nach unten gewendet ist, der Theilstrich welcher gezogen wird, liegt in der Ebene, welche tangential die Kuppe des Messquecksilbers berührt. Der Cylinder, welchen die Ebene, die durch den Theilstrich markirt wird, begrenzt, ist also natürlich grösser, als das durch das Quecksilber eingenommene Volumen, und zwar um den kleinen Cylinder, welcher die Weite der Röhre, und die Höhe von der Bezeichnungslininie *a a'* bis zur Theilstrichlinie *b b'* hat; minus des Volumens der Quecksilberkuppe *a d a'*. Steht nun die Röhre umgekehrt, und erreicht das sperrende Quecksilber die Linie *b b'* mit der Kuppe, so ist in diesem Volumen erstens die Menge von Gas darin, welche durch das Volumen der ausmessenden Flüssigkeit bezeichnet war, und *das doppelte* des vorher angegebenen Ueberschusses; das doppelte, indem der Raum *a d b* und *a' d b'* noch hinzukommt, und ein ganz gleich grosser *e d b* und *e' d b'*, indem die Sperrflüssigkeit von *der anderen Seite* bis *b b'* reicht, das Gas also das Volumen *e f e' d* einnimmt, während sein Volumen nach der Ausmessung und deren Bezeichnung nur als *a f a' d betrachtet* werden würde.

Um dies Volumen kennen zu lernen, hat Bunsen das Mittel angewendet, durch Aufgiessen einer sehr schwachen Sublimatauflösung die Kuppe verschwinden zu machen, indem sich das Quecksilber mit einer ganz dünnen Schicht Calomel überdeckt, und dadurch eben wird. Indem er die Differenz der Berührungsflächen des gewölbten und des ebenen Quecksilbers misst, so erhält er die Höhe eines Cylinders, dessen Inhalt gleich dem der Kuppe ist, woraus mit Leichtigkeit jener Raum, der doppelt genommen hinzugefügt werden muss, berechnet wird. Es ist der doppelte Cylinder, welcher die Grundfläche der Röhre zur Basis, und die Höhe *c b* hat. Dieser Versuch ist zwar ziemlich einfach, jedoch ist es immer nicht ganz leicht, ihn mit vollkommenster Schärfe auszuführen.

H. P. Danger hat durch sorgfältige Messungen die Höhen der Menisken bestimmt, welche die Oberfläche des Quecksilbers in Glassgefässen darbietet*).

Danger mass die Höhe des ganzen Meniskus, und die Entfernung der Ebene, zu welcher der Meniskus abgeplattet werden kann von dem untersten Rande und von dem Gipfel der Kuppe; diese Abplattungs-Ebene (Niveau-Ebene, *plan d'affleurement*) liegt bald unter, bald über derselben Höhe der Kuppe.

Nach der Angabe von Danger habe ich die Volumina berechnet, welche bei einer jeden Gasmessung hinzu addirt werden müssen, ausgedrückt in Theilen des Cubikcentimeters.

In der folgenden Tabelle, die z. Th. von Danger entlehnt ist, giebt die letzte Spalte das hinzuzufügende Gasvolumen an.

---

*) *Annales de Chim. et de Phys. XXIV, 501. 3me Sér.*; daraus: Poggend. Ann. LXXVI, 297.

Durchmesser der Röhren in Millimetern.	Höhe des unter der Niveauebene liegenden Theiles des Meniskus.				Ganze Höhe des Meniskus.	Hinzuzufügendes Volumen in Cub. Centim.
	Mm.	Diff.	Mm.	Diff.	Mm.	
1	0,178	—	0,143	—	0,321	0,0003
2	0,310	+ 132	0,261	+ 118	0,571	0,0019
3	0,410	100	0,369	108	0,779	0,0058
4	0,486	76	0,467	98	0,953	0,0122
5	0,544	58	0,558	91	1,102	0,0214
6	0,575[1])	40	0,643[2])	85	1,218	0,0325
7	0,610	26	0,710	67	1,320	0,0470
8	0,630	20	0,782	72	1,412	0,0638
9	0,639	9	0,844	62	1,483	0,0813
10	0,643	4	0,900	56	1,543	0,1010
11	0,643	0	0,946	46	1,589	0,1222
12	0,637	— 6	0,988	42	1,625	0,1441
13	0,627	10	1,024	36	1,651	0,1670
14	0,610	17	1,056	32	1,666	0,1878
15	0,591	19	1,086	30	1,677	0,2089
16	0,570	21	1,110	24	1,680	0,2293
17	0,550	20	1,134	24	1,684	0,2497
18	0,530	20	1,157	23	1,687	0,2697
19	0,511	19	1,177	20	1,688	0,2897
20	0,495	16	1,190	13	1,685	0,3110
21	0,469	26	1,207	17	1,676	0,3249
22	0,455	14	1,224	17	1,679	0,3459
23	0,450	15	1,237	13	1,687	0,3740
24	0,436	14	1,252	15	1,688	0,3935
25	0,421	15	1,264	12	1,685	0,4132
26	0,408	13	1,278	14	1,686	0,4333
27	0,394	14	1,290	12	1,684	0,4512
28	0,380	14	1,302	12	1,682	0,4680
29	0,366	14	1,314	12	1,680	0,4784
30	0,355	11	1,325	11	1,680[3])	0,5018
31	0,343	12	1,335	10	1,678	0,5178
32	0,330	13	1,349	14	1,679	0,5324
33	0,320	10	1,356	7	1,676	0,5476
34	0,308	12	1,367	11	1,675	0,5582
35	0,297	11	1,375	8	1,672[4])	0,5714
36	0,287	10	1,384	9	1,671	0,5840
37	0,276	11	1,385	1	1,661	0,5934
38	0,265	11	1,400	15	1,665	0,6012
39	0,256	9	1,407	7	1,663	0,6118
40	0,248	8	1,415	8	1,663	0,6232
41	0,240	8	1,422	7	1,662	0,6336
42	0,230	10	1,430	8	1,660	0,6374
43	0,221	9	1,436	6	1,657	0,6418
44	0,215	6	1,444	8	1,659	0,6536

[1]) Im Original steht 0,643.

[2]) Im Original steht 0,584.

[3]) Im Original steht 1,670.

[4]) Im Original steht 1,676.

Durchmesser der Röhren in Millimetern.	Höhe des unter der Niveauebene liegenden Theiles des Meniskus.				Ganze Höhe des Meniskus.	Hinzuzufügendes Volumen in Cub. Centim.
	Mm.	Diff.	Mm.	Diff.	Mm.	
45	0,208	7	1,450	6	1,658	0,6616
46	0,202	6	1,457	7	1,659	0,6716
47	0,197	5	1,462	5	1,659	0,6840
48	0,193	4	1,469	7	1,662	0,6974
49	0,190	3	1,476	7	1,666	0,7432
50	0,187	3	1,480	4	1,667	0,7334
51	0,184	3	1,488	8	1,672	0,7520
52	0,180	4	1,495	7	1,675	0,7646
53	0,180	0	1,500	5	1,680	0,7942
54	0,180	0	1,505	5	1,685	0,8244
55	0,180	0	1,511	6	1,691	0,8554
56	0,180	0	1,519	8	1,699	0,8867
57	0,179	1	1,523	4	1,702	0,9135
58	0,179	0	1,528	5	1,707	0,9458
59	0,179	0	1,534	6	1,713	0,9788
60	0,178	1	1,540	6	1,718	1,0066

Hat man also in einer Röhre von 25 Mm. Durchmesser ein Gasvolumen über Quecksilber gemessen, das 100 C. C. scheinbar betrug, so hat man in der That 100,41 C. C. Gas in der Röhre gehabt. Je geringer die Menge des Gases ist, desto bedeutender natürlich ist der Fehler. Hat man das Gas nicht mit Quecksilber, sondern mit einer wässrigen Flüssigkeit gesperrt, so bildet die Oberfläche keine convexe, sondern eine etwas concave Fläche, die man fast für eine Ebene setzen kann, namentlich, wenn die Röhre eine einigermassen bedeutende Weite besitzt.

Man hat dann nur die Hälfte des Volumens hinzuzurechnen; da Messungen über wässrigen Flüssigkeiten niemals ganz genau ausfallen können, so ist der Fehler, der dann noch entsteht, sehr wenig in Anschlag zu bringen.

Während der Fehler des Meniskus bei absoluten Gasmessungen ziemlich beträchtlich ist so wird er sehr vermindert bei den vergleichenden. Er fällt natürlich fort, bei der Messung mit constanten Volumen. Ist das Gasvolumen z. B. auf den Sauerstoffgehalt zu prüfen, und man hatte gemessen, nach Reduktion der Wärme und des Drucks auf gleiche Grössen, 100 C. C. Luft, dazu 40 C. C. Wasserstoff und nach der Detonation 87 C. C.; so würde man, ohne den Fehler des Meniskus in Anschlag zu bringen, 21$\frac{0}{0}$ Sauerstoff in der Luft annehmen.

War die Röhre 25 Mm. weit, so hatte man aber in der That 100,413 Vol. Luft, dazu 40 C. C. Wasserstoff, und der Rückstand des Stickstoffs mit dem überschüssigen Wasserstoff betrug 87,413. Man hatte also in der That 21 C. C. Sauerstoff, aber nicht in 100 C. C. sondern in 100,413 C. C. Luft, also statt 21% nur 20,913%, eine Differenz, welche die gestatteten Beobachtungsfehler um mehr als das Fünffache übersteigt.

Untersuchung einer Grubenluft aus den Braunkohlengruben von Zscherben.

Etwa eine Meile westlich von Halle befinden sich die bedeutenden Braunkohlengruben von Zscherben, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie reich an matten Wettern sind.

Zu manchen Zeiten können sie nur auf eine sehr kurze Strecke befahren werden, während zu andern Zeiten die Luft bis vor Ort ganz geeignet ist, die Lichter brennend zu erhalten. Es scheint, dass die respirable Luft je nach dem Drucke der Atmosphäre mehr oder minder vordringt.

Die Luft verlöscht die Lampen, ohne das Athmen sehr zu beeinträchtigen; Schwindel und übele Zufälle treten niemals ein. Es liess sich vermuthen, dass das Gas namentlich reich an Stickstoff sein werde.

Ich habe an 10 verschiedenen Orten das Gas gesammelt und analysirt; die Zusammensetzung ist in folgender Zusammenstellung angeführt.

1. Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an diesem Tage gesammelt (in Halle).

	Morgens 8 Uhr.	Abends 8 Uhr.
Sauerstoffgehalt	20,920	20,912

Der Kohlensäuregehalt betrug am Morgen zwischen 6—8 Uhr*) in 10000 Vol. 5,25 Vol.

2. Luft am Eingange des Stollens gesammelt.

Sauerstoffgehalt	20,021	20,919

3. Luft 300 Schritte in dem Stollen.

Sauerstoff	20,521	20,532
Kohlensäure	0,100	
Stickstoff	79,379	

*) Durch das Gewicht bestimmt.

4. 600 Schritte tief hinein.

Sauerstoff	20,010
Kohlensäure	0,120
Stickstoff	79,870

5. 900 Schritte; die Lampe brennt weniger gut.

Sauerstoff	18,201
Kohlensäure	0,200
Stickstoff	81,599

6. Bald dahinter; neben einem verlassenen Seitenstollen; die Lampe brennt nur schwierig.

Sauerstoff	16,302
Kohlensäure	0,189
Stickstoff	83,409

7. Bald dahinter; die Lampen erlöschen.

Sauerstoff	15,230
Kohlensäure	0,220
Stickstoff	84,450

8. Vor Ort; die Lampen brennen sehr schlecht.

Sauerstoff	16,230
Kohlensäure	0,210
Stickstoff	83,560

Von Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoffgas konnte nichts aufgefunden werden.

Es ist hier offenbar der Gehalt der Braunkohle an Schwefelkies, welcher die Sauerstoffabsorption bedingt, ohne dass dabei Kohlensäure gebildet würde.

Moyle*) hat die Luft aus den Gruben von Cornwallis nach einer nicht ganz genauen Methode untersucht und im Mittel von 18 Analysen, in denen der Sauerstoff zwischen 14,5 und 18,5, die Kohlensäure zwischen 0,06 und 0,23 schwankte: 17,007 Sauerstoff, 0,085 Kohlensäure gefunden.

Leblanc**) hat die Luft aus den Minen von Poullaouen und Huelgoat untersucht, und hier den Sauerstoffgehalt bis auf 9% sinken sehen. Noch bei 15% Sauerstoff, wobei die Lampe bereits erlosch, war die Respiration ungehindert.

**) *Philos. Magaz. Vol. XIX, 357.*

***) *Annales de Chimie et de Physique XV, 488. 3me Sér.*

LIII.

Ueber Isomorphie, Dimorphie, Polymerie und Heteromerie.

Vom

Prof. Dr. *v. Kobell.*

(Gel. Anzeigen der k. bair. Akademie der Wissenschaften.)

Seit mehreren Jahren sind mancherlei Versuche gemacht worden, die Beziehungen der Mischung zur Form an den unorganischen Naturprodukten aufzufinden und nachzuweisen. Die frühere Isomorphie, auf welche Fuchs zuerst mit der Erkenntniss eines Vicarirens verschiedenartiger Mischungstheile ohne Veränderung des allgemeinen stöchiometrischen Gesetzes einer Mischung hingewiesen und welche Mitscherlich wesentlich näher bestimmte durch die Erkenntniss, dass vicarirende Mischungstheile von analoger Zusammensetzung und in analogen Verbindungen von gleicher Krystallisation sind, diese Isomorphie ist von Scheerer zunächst durch die Annahme erweitert worden, dass auch nicht analog zusammengesetzte Mischungstheile sich ähnlich vertreten können, wobei die Vertretung jedoch nicht nach einer gleichen, sondern nach einer ungleichen Anzahl von Atomen erfolgt. Dadurch schienen manche Räthsel der Form gelöst und die ersten Wahrnehmungen erhielten bald eine weitere Ausdehnung und Anwendung. Diesen Untersuchungen gesellte sich eine viel tiefer gehende über den Zusammenhang von Mischung und Form zu, nämlich die über die Atomvolumen unorganischer Substanzen, welche zuerst angewendet zu haben Kopp das Verdienst hat. — In Beziehung mit den Ergebnissen der eben bezeichneten Arbeiten ist weiter die von Hermann aufgestellte Heteromerie zu nennen.

Da diese Untersuchungen für die Mineralogie von vorzüglicher Wichtigkeit sind, so will ich hier versuchen, sie vergleichend zusammenzustellen und das Annehmbare daraus hervorzuheben.

Um dabei Missverständnissen zu begegnen, werde ich den *Isomorphismus* Mitscherlich's nach dem Vorgange Schee-

rer's den *monomeren* Isomorphismus nennen, zur bestimmten Unterscheidung von dem *polymeren* Isomorphismus.

Zuächst können nachstehende Beobachtungen als für den den monomeren Isomorphismus geltend angesehen werden.

1) Monomer-isomorphe Krystalle sind der Mischung nach auf eine gleiche allgemeine Formel zu beziehen und zeigen gleiche oder nahezu gleiche Krystallisation und wesentlich dieselben Verhältnisse der Spaltbarkeit. Auch sind, was Holoedrie und Hemiedrie betrifft, diese Krystalle in der Regel nicht von verschiedenem Charakter.

2. Die Mischungstheile dieser Krystalle haben analoge Zusammensetzung und vertreten sich nach einer gleichen Anzahl von Atomen, so dass 1 Atom des einen für 1 Atom des andern vicarirend d. h. ohne stöchiometrische Veränderung der Mischung eintritt.

3) Die Mischungen dieser Krystalle haben gleiches oder annähernd gleiches Atomvolumen.

4) Die Vertretung monomer - isomorpher Mischungstheile wird bei verschiedenen Mineralspecies immer in derselben Weise und überhaupt in zahlreichen Fällen beobachtet und solche Species von gleicher Krystallisation sind besonders zu Molecular-Gemengen geneigt.

Zu 1.) Die Reihen der monomer-isomorphen Carbonspäthe von rhomboedrischer und rhombischer Krystallisation, die der Spinelle, Granaten, Alaune, Rothgiltigerze, Fahlerze etc. sind hinlänglich als von dem angegebenen Charakter bekannt. Glanzkobalt und Nickelglanz, die Fahlerze, sowie Schwefelkies und Hauerit zeigen auch, dass der hermiedrische Charakter constant zu sein scheint. Eine Anomalie bildet, jedoch nur in seltenen Krystallen, der Bitterspath, an welchem tetartoedrische Flächen vorkommen, wie ich es an Krystallen aus dem Pinzgau gefunden habe und Levy an andern von einem ungenannten Fundorte. Es ist mir nicht bekannt, dass dergleichen an den übrigen zugehörigen Carbonspäthen beobachtet wurde.

G. Rose hat neuerlich die Formel des Bournonits als $\left.\begin{array}{l}\acute{Cu}\\ \ \end{array}\right\}3\,\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$ angenommen, wobei sich, wenn die Antimonsilberblende

$\overset{\prime}{Ag}_3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ ist, eine interessante Analogie der beiden Mineralien zum Arragonit und Kalkspath herausstellt, indem die Formen des Bournonits denen des Arragonits ebenso nahe stehen, als die der Silberblende denen des Kalkspaths. Der Umstand aber, dass weder $\overset{\prime}{Cu}$ noch $\overset{\prime}{Ag}$ die Spaltbarkeit des Bleiglanzes $\overset{\prime}{Pb}$ zeigen, macht noch zweifelhaft, ob die Formel des Bournonits wirklich als Analogon zur Antimonsilberblende angesehen werden kann. Der Cuproplumbit ist zwar hexaedrisch spaltbar, die Analyse weist aber auf $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Cu}\\ \overset{\prime}{Ag}\end{matrix}\right\} + 2\overset{\prime}{Pb}$ hin und es ist nicht wahrscheinlich, dass, wenn $\overset{\prime}{Cu}$ monomer-isomorph mit $\overset{\prime}{Pb}$ wäre, dieses Mineral so selten sein könnte, wenigstens würden, wie das bei anderen isomorphen Mischungen vorkommt, beide Sulphurete öfters und mannigfaltig wechselnd beobachtet, was nicht der Fall ist. Das bleihaltige Weissgiltigerz von Freiberg aber, wenn es kein Gemeng ist, zeigt in seiner Mischung Differenzen von der allgemeinen Formel der Fahlerze, die wenigstens andeuten, dass man es nicht nothwendig als ein Fahlerz ansehen muss.

Zu 2) Es haben sich dafür mehrfache Belege durch eine Reihe von Analysen ergeben, welche mit Rücksicht darauf unternommen wurden und wobei die dadurch gewordenen Correktionen der Voraussetzung entsprochen haben; man erkannte, dass nicht Eisenoxyd durch Manganoxydul, nicht Manganoxyd durch Eisenoxydul vertreten werde, wohl aber die analogen Oxyde sich gegenseitig vertreten, und da dasselbe Verhältniss des Vertretens von Eisenoxyd und Manganoxyd mit Thonerde sich unzweideutig herausstellte, so hat man consequent angenommen, dass auch die Thonerde von analoger Zusammensetzung sei. — Zwar hat Kopp am Chromoxyd und Eisenoxyd ein Beispiel solcher Mischungstheile angeführt, welche darin eine Verschiedenheit zeigen, dass der Sauerstoff nicht mit gleichem Atomvolumen in die Mischung beider eingehe. Kopp*) nimmt nämlich das Atomvolumen des Chroms = 69, das des Eisens =

*) Poggendorff's Annal. LIII. 45.

44 und giebt nun die Zusammensetzung auf folgende Weise an:

Chromoxyd.

2 At. V.	(Cr = 69)	= 138
3 At. V.	(O = 16)	= 48
3 At. V.	Cr_2O_3 =	186

Eisenoxyd.

2 At. V.	(Fe = 44)	= 88
3 At. V.	(O = 32)	= 96
1 At. V.	(Fe_2O_3	= 184.

Kopp schliesst daraus, dass im Chromoxyd der Sauerstoff mit dem Atomvolumen 16, im Eisenoxyd aber mit dem At. V. 32 enthalten sei. Bei dieser Rechnung hat Kopp das Atomgewicht des Chroms = 351,82 und das spec. Gew. desselben nach Thomson = 5,096 angenommen. Nach neuern Bestimmungen (Berlin) ist aber das Atomgewicht des Chroms = 328,59 und das spec. Gew. = 5,9. Somit ist das Atomvolumen = 55,7, also 2 At. V. = 111,4; das At. V. des Eisens ist aber = 45,5, also 2 At. V. = 91, die Oxyde mit dem Sauerstoff = 16 bekommen die Zahlen 159,4 und 139 für die Volumen, oder mit dem Sauerstoff = 32 sind sie 207,4 und 187, woraus hervorgeht, dass sie auch in Beziehung auf den Condensationszustand des Sauerstoffs von analoger Zusammensetzung sind. Die Differenz ihrer Atomvolumina wird nun nach Kopps Formel nur 0,1.

Kopp hat eine ähnliche Rechnung für das Zinnoxyd und die Titansäure gegeben, es ist mir aber nicht bekannt, mit welchem Material das spec. Gew. des Titans bestimmt wurde. Wäre dieses von den bekannten Würfeln der Hohofenschlacken hergenommen, so müsste die Rechnung nach den neuesten Beobachtungen Wöhlers über die Zusammensetzung dieser Würfel natürlich unrichtig sein.

Nach dem Angeführten scheint es nicht zweckmässig, dass bisherige Zeichen der Thonerde abzuändern, wie Rammelsberg in seinem neuesten Hefte des Handwörterbuches der chemischen Mineralogie gethan hat, indem er $\dddot{Al}$ statt $\dddot{\text{A}}\!\!\!-\!l$ schreibt, obwohl es in seinen stöchiometrischen Rechnungen in so ferne keinen Unterschied macht, als er für Al dasselbe Mischungsgewicht setzt, wie es bisher für Al gegolten hat.

Als **Fuchs** zuerst beim Gehlenit auf das Verhältniss des Vicarirens aufmerksam machte, und dieses Verdienst wird ihm immer bleiben, konnte man ihm den Vorwurf machen, dass er Eisenoxyd und Kalkerde für vicarirend hielt, und **Mitscherlich** hat mit der Nachweisung der analogen Mischung bei gleicher Krystallisation einen wesentlichen Schritt weiter gethan.

Zu 3) Dass monomer-isomorphe Mischungen gleiches oder annähernd gleiches Atomvolumen haben, hat **Kopp** in seiner schönen Arbeit (Atomvolumen, Isomorphismus und spec. Gew.) hinlänglich gezeigt. Der daraus zu machende Schluss, dass auch deshalb die Elemente solcher Mischungen dasselbe Atomvolumen zeigen sollen, ist aber auf manche Widersprüche gestossen, die zur Zeit nicht erklärt sind. Wenn man übrigens bedenkt, dass mehrere der betreffenden Beobachtungen, an Substanzen angestellt wurden, deren Zustand, ob krystallisirt oder amorph, nicht immer zu bestimmen, dass also das spec. Gew. in solchen Fällen ein unsicheres Element für die Rechnung wird, dass dimorphe Krystallisation vorkommen kann, dass oft die Ausmittelung des spec. Gew. wie die Darstellung der Substanz im reinen Zustande mancherlei Schwierigkeiten und Unsicherheiten unterliegt, so ist nicht zu verwundern, wenn wir auf solche Anomalien stossen.

Zu 4) Es gehört das erwähnte Verhältniss auch wesentlich zur Charakteristik monomer-isomorpher Mischungstheile, daher bei den betreffenden Mineralspecies Oxyde wie $\dot{R}$, $\dddot{R}$ sogar selten durch ein und denselben Mischungstheil gebildet werden, sondern meistens mehrere zusammen vorkommen, wie es von Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul, Thonerde und Eisenoxyd etc. bekannt ist.

Die Isomorphie durch Vertretung von Mischungstheilen von nicht analoger Zusammensetzung und nach einer ungleichen Anzahl von Atomen hat **Scheerer**, der sie zuerst weiter ausführte, *polymere Isomorphie* genannt.

Einige der dafür geltend gemachten Beispiele schienen eine Erweiterung der monomeren Isomorphie in der Art zu geben, dass wie bei dieser den verschiedenen Mischungen dieselbe Krystallisation und ebenso eine gleiche allgemeine chemische Formel zukomme, ungeachtet einer anderen Weise der Vertretung der constituirenden Mischungstheile und ihrer Zusammensetzung.

Nach der aufgestellten Annahme, dass 3 Atome Wasser durch 1 Atom Talkerde und umgekehrt vertreten werden können, liessen sich die Mischungen des wasserfreien Cordierit und des wasserhaltigen Aspasiolith, zweier gleich krystallisirender Mineralien, durch nachstehende Formeln ausdrücken:

$$\text{Cordierit} = \dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}$$

$$\text{Aspasiolith} = \left.\begin{matrix}\dot{R}_3\\ (\dot{H})_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}_2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si},$$

wobei $(\dot{H}) = 3\dot{H}$.

Ebenso verhalten sich Olivin und gewisse Serpentine von der Krystallisation des Olivins. Die Formeln ergeben:

$$\text{Olivin} = \dot{R}_3\dddot{Si}$$

$$\text{Serpentin} = \left.\begin{matrix}\dot{R}_3\\ (\dot{H})_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}$$

Scheerer nahm ferner an, dass sich in solcher Weise Thonerde und Kieselerde im Verhältnisse von 2 At. $\dddot{Si}$ und 3 At. $\dddot{\overline{Al}}$ vertreten, worauf zuerst Bonsdorf hingewiesen. Unter dieser Voraussetzung (und mit Zuziehung der obigen bei einem Wassergehalt) zeigte sich unter vielen thonerdehaltigen und thonerdefreien Augiten und Amphibolen eine Uebereinstimmung in der Art, dass die bekannten Formeln für diese Mineralien allgemein dieselben blieben.

Hätten sich diese Beispiele vielfältig nachweisen lassen und besonders bei Mineralien, an deren ursprünglichem und unverändertem Zustande nicht zu zweifeln gewesen wäre, so würde die polymere Isomorphie eine analoge gesetzmässige Bestimmtheit erlangt haben, wie die monomere*); die weitern Untersuchungen ergaben aber, 1) dass bei Anwendung dieser Vertretung die meisten der berechneten Mischungen, wenn auch von gleicher Krystallisation, doch nicht zu einer gleichen allgemeinen chemischen Formel führten. Umgekehrt ergab sich, 2) dass

---

*) Es hätte sich nämlich nicht bloss sagen lassen, dass Cordierit und Aspasiolith polymer-isomorphe Mischungen sind, sondern dass sie es durch das Gesetz sind, dass 3 $\dot{H}$ für 1 $\dot{Mg}$ vicarirt.

wenn auch die chemische Formel als allgemein gleich sich herausstellte, nun öfters die Krystallisation der betreffenden Mischungen in keiner Beziehung stand. Weiter erwies sich, 3) dass die Theorie (3 $\dot{\bar{H}}$ für $\dot{R}$) nicht auf die sog. Zeolithe anwendbar sei, bei welchen Scheerer das Wasser als *Krystallwasser* annimmt.

Diese Verhältnisse veränderten natürlich den Charakter einer Polymerie, wie sie die angeführten Beispiele in Aussicht gestellt hatten, in einer Weise, dass sogar für diese Beispiele selbst die Wesentlichkeit eines Vertretens von 3 $\dot{\bar{H}}$ und $\dot{Mg}$ zweifelhaft werden musste. Es zeigte sich dabei nicht mehr die Schranke einer gewissen relativen stöchiometrischen Gleichheit, es zeigte sich auch nicht die Bedingung einer gleichen Krystallisation, nur die Formeln wurden bei mehreren Mischungen einfacher, eine Vereinfachung, die ohne eine enge Beziehung zur Krystallisation nur untergeordneten Werth haben kann.

Zur Erläuterung für das Gesagte mögen nachstehende Bemerkungen dienen.

1) Wenn, wie Scheerer es annimmt, Aspasiolith, Pinit, Gigantolith etc. nicht Pseudomorphosen von Cordierit, sondern ächt ursprüngliche Bildungen sind, so zeigen sie mit Anwendung der Theorie, dass $\dot{R}$ durch 3 $\dot{\bar{H}}$ vertreten werde, nicht dieselbe allgemeine Formel, sondern geben sehr verschiedene Ausdrücke. Scheerer bezeichnet sie, wie folgt:

Aspasiolith	$= (\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$		
Pinit	$= (\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$		
Weissit	$= (\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^2$		
Gigantolith	$= (\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 4\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$		$\dddot{\bar{R}}$ meistens $= \dddot{Al}$.
Fahlunit und Esmarkit	$= (\dot{R})^3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$		
Praseolith	$= 2(\dot{R})^3\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$		
Chlorophyllit	$= (\dot{R})^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$		

Schon die Differenzen dieser nach obiger Theorie gebildeten Formeln der gleich krystallisirenden Mineralien führten auf die Vermuthung, dass auch die stöchiometrische Uebereinstimmung des Aspasioliths mit dem Cordierit nicht wesentlich sei, und wei-

tere Betrachtungen von Haidinger, Rammelsberg und A. ergaben, dass diese wasserhaltigen Silicate, den Aspasiolith mitbegriffen, als verschieden zersetzte Cordierite anzusehen seien. Scheerer hat zwar geltend zu machen gesucht, dass in diesem Falle nicht wohl erdige Bestandtheile hinzugekommen sein könnten, wie es bei vielen sich zeige, dagegen hat aber Rammelsberg nachgewiesen, dass das nicht der Fall sei und sich nur aus dem von Scheerer angenommenen Gesichtspunkte so herausstelle. Nach Scheerer ist z. B.

Praseolith = Cordierit + 3 At. Wasser + $\dot{R}$
Gigantolith = Cordierit + 2 At. Wasser + $\dddot{Si}$
Weissit = Cordierit + $\frac{7}{4}$ At. Wasser + $\dddot{Si}$ — $\ddot{Al}$
Chlorophyllit = Cordierit + $\frac{4}{3}$ At. Wasser + $\frac{2}{3}$ $\dot{R}$.

Nach Rammelsberg (4. Suppl. seines Wörterbuches) ist dagegen

Praseolith = Cordierit + $3\dot{H}$ — $\dddot{Si}$
Gigantolith und Pinit = Cordierit + $(2 - 4\dot{H})$ — $(0{,}3 - 1{,}8\ \dot{R})$
Weissit = Cordierit + $(\dot{H} + 4\ \dddot{Si})$ — $\dot{R}$.

Die übrigen sind:

Bonsdorffit = Cordierit + 2 $\dot{H}$
Esmarkit = Cordierit + 3 $\dot{H}$
Chlorophyllit = Cordierit + 4 $\dot{H}$
Fahlunit = Cordierit + 6 $\dot{H}$
Aspasiolith = Cordierit + $\frac{18}{5}$ $\dot{H}$ — $\frac{6}{5}$ $\dot{R}$.

Bei der letztern Umwandlung kann der Gehalt an Kieselerde und Thonerde unverändert bleiben und Rammelsberg giebt darüber das Schema:

5 At. Cordierit = 15 $\dot{Mg}$ + 15 $\ddot{Al}$ + 25 $\dddot{Si}$
Aspasiolith = 9 $\dot{Mg}$ + 15 $\ddot{Al}$ + 25 $\dddot{Si}$ + 18 $\dot{H}$.

Es sind also 6 At. Talkerde fortgekommen und dafür 18 At. Wasser eingetreten, während Scheerer das Verhältniss als ein ursprüngliches, nicht durch Umwandlung entstandenes angenommen wissen will, da nach der gewöhnlichen Ansicht für den Aspasiolith keine annehmbare chemische Formel gegeben werden könne. Was letzteres betrifft, so wäre es wohl kein Beweis zu

Gunsten der Theorie, dass sie in diesem Falle eine passende Formel giebt, denn bekanntlich sind wir für viele andere Mineralien, welche auch genau analysirt sind, in ähnlicher Verlegenheit um passende Formeln, auch wissen wir, dass eine Formel, weil sie gut passt, deswegen noch nicht die nothwendig anzunehmende und richtige sein muss.

Es mag also der Aspasiolith ein Umwandlungsprodukt sein oder nicht, so folgt noch nicht, dass 3 $\dot{H}$ als isomorpher Vertreter von $\dot{Mg}$ oder $\dot{R}$ angesehen werden muss.

Auch von anderer Seite fehlt es nicht an Anomalien gegen diese Theorie, die sich freilich überall finden, aber immerhin Beachtung verdienen.

Wenn nach der Theorie im Talkspinell oder in dem Aluminat $\dot{Mg}\dddot{Al}$ die Talkerde durch Wasser vertreten vorkommt, also eine Verbindung $\dot{H}_3\dddot{Al}$ existirt, so sollte sie tesseral, wie alle Spinelle krystallisiren. Nun kommt eine solche Verbindung vor, nämlich der Hydrargillit von Schischimskaja Gora im Ural, welcher nach Hermann's Analyse $\dot{H}_3\dddot{Al}$ ist, nach G. Rose aber hexagonal krystallisirt. Mit Rücksicht auf Andeutungen, welche die Atomvolumina geben, liesse sich die Krystallisation wohl in einer gewissen Art erklären, aber nicht die Anomalie gegen die Theorie. Das Atomvolumen des Spinells ist nämlich 256, das des Hydrargillits 392. Diese Zahlen verhalten sich annähernd wie 2 : 3 und es ist angedeutet, dass 3 Atome Spinell ein isomorphes Aequivalent von 2 Atomen Hydrargillit sind, es verhalten sich dann die Atomvolumen beider wie 77 : 78. Wenn nun der Hydrargyllit nicht wie der Spinell krystallisirt, so könnte man annehmen, dass seine Mischung eben nicht $2(\dot{H}_3\dddot{Al})$ repräsentire, sondern zur Zeit ein x $(\dot{H}_3\dddot{Al})$ sei; – wenn er wie der Spinell krystallisirte, so hätte man Grund, seine Mischung nicht wie bisher $\dot{H}_3\dddot{Al}$, sondern $\frac{2}{3}$ $(\dot{H}_3\dddot{Al})$ zu schreiben, den Spinell selbst als $\dot{Mg}\dddot{Al}$ genommen, oder man hätte $2(\dot{H}_3\dddot{Al}) = \dot{H}_6\dddot{Al}_2$, wenn der Spinell $3(\dot{Mg}\dddot{Al})$. Es zeigt sich also hier ein wesentlicher Unterschied in der Bedeutung der Formeln $\dot{H}_6\dddot{Al}_2$ und $\dot{H}_3\dddot{Al}$, ein Unterschied, welcher bisher bei Mineralien nicht beachtet worden ist. Man hält es gewöhnlich bei solchen Rech-

nungen der Vergleichung wegen für einerlei, $\dot{Mg}\dddot{\bar{Al}}$ als $\dot{Mg}_2\dddot{\bar{Al}}_2$ oder $\dot{Mg}_3\dddot{\bar{Al}}_3$ zu nehmen, es ist aber nur $\dot{Mg}_3\dddot{\bar{Al}}_3$ ein isomorphes Aequivalent von $\dot{\bar{H}}_6\dddot{\bar{Al}}_2$ und es kann nicht $\dot{Mg}_2\dddot{\bar{Al}}_2$ dafür genommen werden. Könnte man letzteres, so hätte man freilich 2 $\dot{Mg}$ zu 6 $\dot{\bar{H}}$ oder $\dot{Mg}$ zu 3 $\dot{\bar{H}}$.

Auf den ersten Blick scheint es, als könnte man für den Fall, dass $\dot{\bar{H}}_3\dddot{\bar{Al}}$ wie Spinell krystallisirte, von der erwähnten Bedeutung der Multipla der Atome abstrahiren, wenn man das Atomvolum von $\dot{\bar{H}}_3\dddot{\bar{Al}}$ auf $\frac{2}{3}$ condensirt setzen wollte, diese Betrachtungsweise wäre aber unrichtig, wie sich mit Rücksicht auf das spec. Gewicht als Element der Rechnung ergiebt.

Der Periklas $\dot{Mg}$ krystallisirt nicht wie das Wasser; wollte man von dem Atomvolumen einen Schluss machen, wie sich Talkerde und Wasser vertreten, so würde eher angedeutet, dass 2 $\dot{Mg}$ ein isomorphes Aequivalent von $\dot{\bar{H}}$, als dass es 3 $\dot{\bar{H}}$ für $\dot{Mg}$ sind, denn das Atomvolumen von 2 $\dot{Mg}$ (als Periklas) $=$ 135 und das von 1 $\dot{\bar{H}}$ (als Eis) $=$ 122, doch mögen die Dichtigkeiten in Verbindungen allerdings andere sein, daher ich auf das hier Angeführte keinen Werth legen will.

Die Ansicht Scheerer's, dass das hexagonale Wasser zu gleicher (tesseraler) Form mit der Talkerde kommen könne, wie dieses im Spinell auch mit der Thonerde stattfinde, indem nämlich die Combination des Korunds von 2R, OR oder einem möglichen $\frac{9}{8}$R, OR einem Oktaëder sehr ähnlich wird, kann schon aus krystallographischen Gründen nicht zulässig sein. Wenn unter solchen Verhältnissen aus Monoaxieen tesserale Krystalle sich bilden könnten, so wäre die Gleichartigkeit der Flächen an dem als einfache tesserale Gestalt (Oktaëder) erscheinenden Krystall nicht vorhanden und die Spaltbarkeit etc. könnte auf solchen Flächen nicht überall gleichartig sein, wie es doch beobachtet wird.

Die angeführten Serpentine sind nach den Untersuchungen von Blum und Bischof mit grosser Wahrscheinlichkeit Pseudomorphosen von Chrysolith, und Rammelsberg hat gezeigt, dass die gewöhnliche Ansicht über ihre Mischungen nicht zu so erheblichen Differenzen führe, dass sie unhaltbar geworden. Das Vorkommen eines wasserhaltigen Talksilicates in der Form des

Chrysoliths würde übrigens, wie es oben beim Aspasiolith bemerkt worden, auch noch nicht nothwendig machen, die erwähnte Vertretung annehmen zu müssen.

Scheerer hat viele dergleichen Silicate berechnet, deren manche nach der Theorie einfachere Formeln geben, andere auch nicht, es fehlt aber zur richtigen Beurtheilung derselben häufig die Kenntniss ihrer Krystallisation. Unter andern hat er dem Meerschaum die Formel gegeben $\dot{M}g\dddot{S}i + (\dot{M}g)_3\dddot{S}i$, welche $(\dot{H})$.. wohl nach der ältern Ansicht einfacher mit $MgSi + \dot{H}$ geschrieben wird. Ich habe bei Gelegenheit der Analyse eines Meerschaums aus Theben aufmerksam gemacht, dass man mit Unrecht nur 1 At. Wasser in die Formeln aufnehme, während alle Analysen 2 At. fodern, wenn man nicht, wie Lychnell gethan hat, 1 At. unter der Luftpumpe durch Schwefelsäure entzieht, wie man auch dem Kupfervitriol auf diese Weise Wasser entziehen kann. Wenn man nun die, wie mir scheint, richtigere Formel $\dot{M}g\dddot{S}i + 2\dot{H}$ annimmt, so findet sich bei der Voraussetzung, dass $3\dot{H} = \dot{M}g$, keine wohl passende Formel, bei der Annahme aber, dass $2\dot{H} = \dot{M}g$ wird der Ausdruck einfach $(\dot{R})_2\dddot{S}i$. Schon Naumann hat gezeigt, dass manche Formeln eben so genau oder genauer werden, wenn man $4\,\dot{H}$ oder auch $5\,\dot{H}$ für $\dot{M}g$ gelten lässt; wenn nun andere Fälle wieder auf $2\,\dot{H}$ hinweisen, so giebt dieses Schwanken gewiss kein Vertrauen für die Theorie. Dazu kommt noch, dass Scheerer für das Kupferoxyd nicht $3\,\dot{H}$, sondern nur $2\,\dot{H}$ als wechselnd bezeichnet, da dieses doch mit der Talkerde zu derselben Reihe isomorpher Basen gehört.

2) Wenn wir in dem Vorhergehenden gesehen haben, dass bei Annahme der Scheerer'schen Vertretung von Wasser und Talkerde nur wenige Mischungen von gleicher Krystallisation zu derselben allgemeinen chemischen Formel führen und dass gerade die wichtigsten von diesen mit grosser Wahrscheinlichkeit Zersetzungsprodukte sind, so zeigt ferner die Theorie umgekehrt, dass, wenn sich auch die Formel als allgemein gleich herausstellt, nun die Krystallisation der betreffenden Mischungen vielfach in keiner Beziehung steht, ein Umstand, der uns nöthigen

müsste, zu Gunsten der Theorie, Dimorphie und Trimorphie anzunehmen, wo es sonst gar nicht nothwendig ist.

So berechnet Scheerer nach der Theorie für mehrere Vitriole dieselbe allgemeine Formel:

Eisenvitriol $= (\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e})_3\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$

Zinkvitriol $= (\dot{\mathrm{Z}}\mathrm{n})_3\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$

Kupfervitriol $= (\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u})_3\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$ u. s. w.

Es zeigt sich aber unter diesen Salzen ebensowenig eine krystallographische Beziehung als zwischen dem Euchroit und Phosphorochalit, welche beide die allgemeine Formel $(\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u})_8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{R}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ bekommen.

Ebenso bekommen andere Mineralien, die sonst in gar keiner nähern Beziehung zu einander stehen, dieselbe gemeinschaftliche Formel, z. B. der Thuringit, ein dichtes gelatinirendes Eisensilicat, bekommt dieselbe Formel wie der Ripidolith, der Meerschaum dieselbe Formel wie der blättrige Talk vom Greiner, der Rosellan und Polyargit Svanberg's dieselbe Formel wie der Nephelin etc.

Es liegt in der Natur der Sache, für Substanzen, welche in der Krystallisation und auch sonst keine nähere Aehnlichkeit haben, eher Formeln zu vermeiden, die eine solche Aehnlichkeit aussprechen wollen, als sie zu suchen; die verschiedene Krystallisation fordert gewissermassen dazu auf, ebenso wie eine gleiche Krystallisation auffordert, eine chemische Analogie der betreffenden Mischungen zu ermitteln.

Mit der Isomorphie von 2 At. $\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$ zu 3 At. $\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}$ verhält es sich ähnlich, auch sie ist noch nicht als ausgemacht anzunehmen. Wir haben oben erwähnt, dass zwar mehrere thonerdehaltige und thonerdefreie Augite und Amphibole zur Theorie passen, es sind aber auch dergleichen Mischungen bekannt, wo es nach Rammelsberg besser stimmt, $\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l} = \dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$ zu nehmen. Dieser Umstand macht beide Verhältnisse zweifelhaft, denn es ist nicht wohl anzunehmen, dass in sonst für analog genommenen und gleich krystallisirenden Mineralien, wie z. B. bei den thonerdehaltigen Amphibolen, einmal die Kieselerde nach gleicher Anzahl von Atomen mit der Thonerde wechseln soll, ein anderes Mal aber nach einer ungleichen. Auffallend ist, dass

die eisenfreien Amphibole und Augite in der Regel keine Thonerde enthalten oder nur Spuren davon, dass eisenhaltige dagegen von schwarzer Farbe gewöhnlich thonerdehaltig und nur die grünen thonerdefrei sind. Schon Kudernatsch hat die Bemerkung gemacht, dass die Analysen am besten stimmen, wenn man, nach Abzug der Basen für das Bisilicat, den Rest als ein Trialuminat annimmt. Ich habe darauf hingewiesen*), dass dieses Aluminat am wahrscheinlichsten dem Hercinit oder Eisenspinell $\dot{Fe}\dddot{Al}$ angehören könne, da es wenigstens bei den Augiten beobachtet wird, dass die thonerdehaltigen eine schwarze Farbe besitzen, während die thonerdefreien, sogar mit grösserem Eisengehalte, eine grüne zeigen. —

Andere Fälle lassen sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit als Verbindungen von Silicaten mit Aluminaten betrachten, wie Seibertit, Holmit, der nach obiger Theorie mit der Grünerde von Verona und mit dem Edelforsit gleiches Zeichen bekäme, Chlorit und Disterit etc., wenn einige auch, wie der Disterit, wenn $3\dot{H} = \dot{Mg}$, eine gute Formel geben.

3) Wie oben schon gesagt worden, passen die erwähnten Vertretungen auch nicht auf die sogenannten Zeolithe, welche doch zu den am besten gekannten Hydrosilikaten gehören. Umwandlungen der Formeln für $3\dot{H} = \dot{R}$ und $3\dddot{Al} = 2\dddot{Si}$, geben keine bessern Ausdrücke als die bekannten oder weniger zulässige, z. B. für den Desmin $(\dot{R})_2(\dddot{Si})_3$, für den Okenit $(\dot{R})_5\dddot{Si}_4$, ähnliche für Chabasit, Analcim etc.

Scheerer selbst hat zugegeben, dass diese Zeolithe eine Ausnahme machen und hat ihr Wasser als Krystallwasser angenommen. Der Begriff von Krystallwasser hat von jeher etwas Vages gehabt, denn dass zur Krystallisation nicht Wasser nothwendig, weiss man, dass aber Hydrate in der Hitze einen Theil Wasser leichter abgeben und einen Theil fester halten, wiederholt sich auch an Oxyden, Sulphureten etc. mit Sauerstoff und Schwefel, ohne dass man deswegen einen Krystallsauerstoff oder Krystallschwefel angenommen hat. Abgesehen aber davon hat Scheerer, wie schon Rammelsberg bemerkte, in den erwähnten Vitriolen gerade gegen die Ansicht, welche durch das

*) Münchner Gelehrte Anzeigen 1848. S. 538.

Experiment (Austreiben in der Wärme) unterstützt ist, nur 1 At. Wasser als Krystallwasser, dagegen 6 Atome als basisch gebunden angenommen. Der Mangel an Talkerde in den sogenannten Zeolithen kann aber kein Grund ihrer Ausschliessung sein, da Scheerer bei den Silicaten, auf welche er die Theorie anwendet, das Vertreten von $3\dot{H}$ nicht nur für $\dot{Mg}$, sondern auch für $\dot{Ca}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ gelten lässt. Die angeführten Erörterungen sprechen hinlänglich gegen die Wesentlichkeit der von Scheerer angenommenen Vertretungen. Die Gesetze, welche sich daraus für eine Polymerie im engern Sinne herauszustellen schienen, bewähren sich nicht mit der Allgemeinheit, die sie zeigen müssten, um Geltung zu gewinnen, denn der Umstand, dass dabei in vielen Fällen einfache Formeln erhalten werden, kann für sich solche Gesetze nicht beweisen. —

Im weitern Sinne kommt die Polymerie mit Hermann's *Heteromerie* überein. Diese besteht wesentlich in der Annahme dass es gleich krystallisirte Mischungen von ganz verschiedener chemischer Constitution gebe und dass solche Mischungen, *wenn* sie geneigt sind sich mit einander zu verbinden, wieder ein Produkt von gleicher oder ähnlicher Krystallisation geben.

Es ist dagegen im Allgemeinen nichts einzuwenden, denn der erste Satz dieser Annahme ist eine längst bekannte Thatsache, beim zweiten mag es sich, wenn dergleichen vorkommt, wohl so verhalten, nur dürfte die Frage sein, wie solche Verbindungen zu beurtheilen, in welchen Fällen sie als wesentlich anzusehen und in welchen sie mit gewöhnlichen oder Moleculargemengen übereinkommen. Das Verhältniss der Heteromerie zur Polymerie in diesem weiteren Sinne (wobei der Isomorphismus nur auf genäherte Aehnlichkeit der Krystallisation sich bezieht) hat Scheerer*) durch nachstehende Betrachtungen erläutert. Nach Hermann's Berechnung sind die constituirenden Glieder der Staurolithe, Andalusite und Cyanite folgende $\dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_2$, $\dddot{\bar{R}}_3\dddot{Si}_2$ und $\dddot{\bar{R}}_5\dddot{Si}_4$.

„Krystallisiren diese gleich, so ist auch die gleiche Krystallform der Mineralien erklärt, welche durch sie constituirt werden.

*) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorf etc. *IV, 196.*

Hermann glaubte hierauf, wie auf einige analoge Fälle, die Annahme einer besonderen Art des Isomorphismus, welche er heteromeren Isomorphismus nennt, begründen zu müssen. Ohne ein Gesetz für denselben nachzuweisen, lässt er ihn überall eintreten, wo Isomorphie bei ungleicher stöchiometrischer Constitution stattfindet. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich jedoch, dass der heteromere Isomorphismus, soweit er sich bis jetzt auf Gesetze zurückführen lässt, mit dem polymeren coincidirt. So auch im vorliegenden Falle. Es ist nämlich:

$$\dddot{R}_3\dddot{Si}_2 = \dddot{R}_2\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}$$
$$\text{und } \dddot{R}_5\dddot{Si}_4 = \dddot{R}_2\dddot{Si} + 3\dddot{R}\dddot{Si}$$

folglich reduciren sich die Verbindungs-Elemente, aus welchen man die in Rede stehenden Mineralien zusammengesetzt betrachten kann, auf folgende zwei;

$$\dddot{R}_2\dddot{Si} \text{ und } \dddot{R}\dddot{Si},$$

und man braucht nur diese als gleich krystallisirend vorauszusetzen, um darin den Schlüssel zur Isomorphie der Mineralien jener drei Gruppen zu haben. Da nun $\ddot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}_3\dddot{Si}_2$ gesetzt werden kann, so ergiebt sich als einzige Annahme zur Erklärung dieser Isomorphie: $\dddot{Si}$ polymer-isomorph mit $\dddot{Si}_2$." — Wir haben oben schon gesehen, dass es nicht immer gleichbedeutend ist, für ein $\dddot{R}\dddot{Si}$ ein $\dddot{R}_2\dddot{Si}_2$ zu setzen, es kommt aber hier, den Polymerismus betreffend, auf dasselbe hinaus, wenn man, wie es die nähere Betrachtung ergiebt, $\ddot{R}\dddot{Si}$ für $3\dddot{R}\dddot{Si}$ nimmt.

Um nicht mit den zweierlei Namen diese Verhältnisse unklarer zu machen, scheint es mir zweckmässig, die ältere von Scheerer gegebene Bezeichnung einstweilen allein anzuwenden und das Wort Heteromerie bei Seite zu lassen.

Als ein vorzügliches Beispiel von Polymerie im weiteren Sinne führt Scheerer die verschiedenen Mischungen der Skapolithe an, welche gleich krystallisiren, wenigstens so weit es die vorkommenden quadratischen Prismen wahrscheinlich machen. Scheerer glaubt mit diesen Mineralien den Einwürfen begegnen zu können, welche man der Cordierit-Reihe gemacht hat, indem die Skapolithe nicht als Pseudomorphosen oder Zersetzungsprodukte angesehen werden könnten. Es ist diese Annahme

bei einem scharfen Beobachter, wie Scheerer, auffallend, denn schon das ganze äussere Ansehen der verschiedenen Skapolithe spricht dagegen, die Analysen von Hartwall und Hedberg haben Kohlensäure bis zu 4 p. C. angegeben und Wasser, während andere sich frei davon zeigen. Es lohnte sich in der That der Mühe künftig alle Silicate auf Kohlensäure zu untersuchen, um daran ein Kennzeichen für ihren frischen Zustand oder ihre beginnende Zersetzung zu haben, denn sicher ist diese Säure in den meisten Fällen nicht wesentlich für das Silicat. Man war sonst nicht besonders ängstlich mit der Erklärung von Zufälligkeiten für eine Mischung, man ist aber gegenwärtig in das andere Extrem übergegangen und sieht Alles als wesentlich an, wie Hermann die Kohlensäure in den Epidoten, welche von 0,32 bis 2,73 wechselt und die er mit der Kieselerde zusammenfasst, mit der sie nach seiner Schreibart $\ddot{Si}$ eine Zeichenähnlichkeit, aber sonst nichts gemein hat. —

Dass die Skapolithe zur Verwitterung und Umwandlung besonders geneigt seien, ist auch durch die Untersuchungen von Blum, Bischof und andern hinlänglich nachgewiesen. Folgerungen aus der Cordierit- und Skapolith-Gruppe sind daher unsicher.

Zu den Mineralien, welche in Beziehung auf Zersetzung keinen Anstoss geben, gehören die erwähnten Staurolithe, Andalusite und Disthene, obwohl bei den Andalusiten Einmengungen gewöhnliche Erscheinungen sind, die Analysen also auch nicht alle verlässig. Wir wollen aber bei den folgenden Betrachtungen die Mischungen als ursprünglich und rein und die Analysen als richtig annehmen.

Die oben angegebenen Formeln dieser Mineralien lassen sich mit andern Ausdrücken leichter übersehen, wenn man die relativen Zahlen gelten lässt.

$$\dddot{R}_2\dddot{Si} = \dddot{R}\dddot{Si}_{\frac{1}{2}} = \dddot{R}_6\dddot{Si}_3$$
$$\dddot{R}_3\dddot{Si}_2 = \dddot{R}\dddot{Si}_{\frac{2}{3}} = \dddot{R}_6\dddot{Si}_4$$
$$\dddot{R}_5\dddot{Si}_4 = \dddot{R}\dddot{Si}_{\frac{4}{5}} = \dddot{R}_6\dddot{Si}_5.$$

Die Polymerie zeigte sich nun darin, dass 3 At. $\dddot{Si}$ isomorph sein können mit $4\dddot{Si}$ und $5\dddot{Si}$. Man kann aber mit demselben Rechte die Formeln so schreiben, dass die Zeichen für die Kieselerde gleich und für die Basen verschieden werden, nämlich

$$\dddot{R}_2\dddot{Si} = \ddot{R}_2\dddot{Si} = \dot{R}_8\dddot{Si}_4$$
$$\dddot{R}_3\dddot{Si}_2 = \ddot{R}_{\frac{9}{2}}\dddot{Si} = \ddot{R}_6\dddot{Si}_4$$
$$\dddot{R}_5\dddot{Si}_4 = \ddot{R}_{\frac{5}{4}}\dddot{Si} = \ddot{R}_5\dddot{Si}_4$$

somit zeigte sich der Polymerismus in der Hinweisung auf leiche Krystallisation von $8\dddot{R}$, $6\ddot{R}$ und $5\dddot{R}$.

In ähnlicher Weise hat Scheerer die Polymerie an den päthen, deren Krystallisation freilich nur annähernd ähnlich lurch folgende Betrachtung zu zeigen gesucht. Nach seinen :hnungen lässt sich ihre Zusammensetzung folgendermassen ssen.

$\dot{R}$		$\dddot{Al}$		$\dddot{Si}$	
3	:	3	:	4	= Anorthit
3	:	3	:	6	= Labrador, Ryakolith
3	:	3	:	8	= Andesin
3	:	3	:	9	= Oligoklas
3	:	3	:	12	= Orthoklas, Albit.

Er glaubt sonach eine Isomorphie von $\dddot{Si}_4$, $\dddot{Si}_6$, $\dddot{Si}_8$, $\dddot{Si}_9$ $\dddot{Si}_{12}$ fordern zu können, indem er die Basen als ein aus ıen Atomen von $\dot{R}$ und $\dddot{Al}$ bestehendes Radikal betrachtet. kann hier wie vorhin wieder dafür schreiben:

$\dot{R}$		$\dddot{Al}$	$\dddot{Si}$
3	:	3	4
2	:	2	4
$1\frac{1}{2}$	:	$1\frac{1}{3}$	4
$\frac{4}{3}$	:	$\frac{4}{3}$	4
1	:	1	4

in dieser Weise eine mögliche Isomorphie von $\dot{R}\dddot{Al}$, $2\dot{R}\dddot{Al}$, l etc. annehmen.

Es scheint nun daraus hervorzugehen, dass unter gewissen ıgungen in einer Verbindung dieselbe Substanz (oder ana- wie $\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$) nach einer ungleichen Anzahl von Atomen :hungsgewichten) von gleicher Krystallisation sein könne. Polymerie an sich bezeichnet aber diese Bedingungen nicht r und die monomere Isomorphie widerspricht diesem Ver- isse. Man kann, wie gezeigt worden, zu denselben Resul- bezüglich der Mischung gelangen, ob man die Atome der :lerde gleich und die der Basen ungleich nimmt oder um-

gekehrt, auch bei der Annahme von Condensationen weiss man nicht, auf welche Art von Mischungstheilen sie zu beziehen, wenn sie überhaupt vereinzelt stattfindet, und so bleibt wesentlich nur das Faktum, dass verschiedene Mischungen wie $\dddot{\bar{R}}_2\overline{\dddot{Si}}$ und $\ddot{\bar{R}}_3\overline{\dddot{Si}}_2$ gleich krystallisiren können. Die Polymerie besitzt nicht hinreichende Erfahrungen, um anzugeben, nach welchem Verhältniss der Anzahl von Atomen die Isomorphie stattfinde und es zeigt sich, dass sie für sich nicht zu gleichwerthigen Gesetzen kommen kann, wie es bei der monomeren Isomorphie der Fall war; die Polymerie muss ihre Gesetze mit Zuziehung der Verhältnisse der Atomvolume begründen, für die monomere Isomorphie haben diese Verhältnisse nur nachträglich eine Bestätigung dieser Gesetze geliefert. Es geht aus dem Gesagten auch hervor, dass alle Umwandlungen und Veränderungen der Formeln zu dem Zwecke, die Mischungsdifferenzen auf *einen* oder einige Mischungstheile zu beziehen, um daraus weiter auf die Gesetze der Isomorphie zu schliessen, für sich allein vergeblich sind oder nur zu Andeutungen führen können. Damit will ich jedoch die Verdienste Scheerer's, auf diesem Wege Gesetze auszumitteln, wie überhaupt den Werth seiner Forschungen in diesem Gebiete keineswegs verkennen.

Wenn wir für die Krystallisation polymerer Mischungen eine Erklärung, die zu Gesetzen führen kann, suchen, so finden wir sie in den Verhältnissen der Atomvolumen. Dabei ist klar, dass, wenn sich die Atomvolumen (durch Division des Atomgewichts mit dem spec. Gewicht) bei zwei Mischungen A und B z. B. wie 1 : 2 verhalten, wir nicht sagen können, das Atomvolumen von B sei auf die Hälfte condensirt, denn wir haben dieses Atomvolumen mit einem specifischen Gewicht berechnet, welchem die nun angenommene Condensation offenbar nicht entsprechen kann.

Wir müssen uns also zu einer andern Erklärung wenden, wobei die spec. Gewichte unverändert bleiben können. Da sich das Atomvolumen mit der Anzahl der Atome verändert, so haben wir für gleichkrystallisirte Mischungen diese Anzahl so zu verändern, bis damit die verschiedenen Atomvolumina zur annähernden Gleichheit gelangen. Um bei dem vorigen Beispiel zu blei-

ben, hätten wir zu sagen, 1 Atom von A sei isomorph mit $\frac{1}{2}$ Atom von B, oder 2 At. A seien isomorph mit 1 At. B.

Schon Kopp hat gezeigt, dass 1 At. Natronsalpeter isomorph sei mit 2 At. Kalkspath und 1 At. Kalisalpeter isomorph mit 2 At. Witherit; man kann aber dafür nicht setzen, dass das Atomvolumen des Natronsalpeters auf die Hälfte condensirt sei, wenn dieses in der Form des Kalkspaths (als 1 At. $\dot{Ca}\ddot{C}$ genommen) krystallisire. Dass übrigens auch Condensationen der Atomvolumen in gewissen Fällen angenommen werden können, ist bekannt, sie müssen aber dann in einer Art gefunden werden, dass das beobachtete spec. Gewicht damit übereinstimmt. Berechnet man die Mischungen des Staurolиths, Disthens etc. unter der Annahme, wie Rammelsberg gethan hat, dass 5 At. Thonerde gegen 1 At. Eisenoxyd enthalten sind, so ergiebt sich

	Atomgewicht.	Spec. Gew.	Atomvolumen.
$\dddot{R}_2\ddot{Si}$	1981	3,74	530
$\dddot{R}_3\ddot{Si}_2$	3277	3,66	895
$\dddot{R}_5\ddot{Si}_4$	5819	3,55	1639.

Die Atomvolumen verhalten sich annähernd wie 1 : 1,7 : 3,1 oder wie 3 : 5 : 9.

Lässt man $\dddot{R}_5\ddot{Si}_4$ für 1 Atom dieser Verbindung gelten so kann für den Staurolith von der Formel $\dddot{R}_2\ddot{Si}$ geschrieben werden, $3(\dddot{R}_2\ddot{Si})$ und für den von der Formel $\dddot{R}_3\ddot{Si}_2$ wäre zu schreiben $\frac{9}{5}(\dddot{R}_3\ddot{Si}_2)$, denn nach dieser Anzahl von Atomen genommen werden ihre Atomvolumen annähernd zur Isomorphie gleich.

Aehnlich lassen sich die Feldspäthe betrachten. Nimmt man die Atomgewichte nach den Formeln

			Spec. Gew.
für Albit $\dot{Na}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}_3$	=	3342,5	2,61
für Oligoklas $\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}_2$			
$\dot{R} = \frac{1}{4}\dot{Ca} + \frac{3}{4}\dot{Na}$	=	2755,3	2,67
Andesin $\dot{R}_3\ddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\ddot{Si}_2$			
$3\,\dot{R} = \frac{3}{2}\dot{Na} + \frac{3}{2}\dot{Ca}$	=	7659	2,73

so erhält man annähernde Atomvolume, wenn man den Albit zu $2\frac{1}{3}$ Atomen nimmt, also $2\frac{1}{3}(\dot{Na}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}_3)$, den Oligoklas zu

$2\frac{4}{5}$ ($\dddot{R}\dot{S}i + \dddot{\bar{A}}l\dddot{S}i_2$) und den Andesin zu 1 Atom. Natürlich sind zu einer bestimmten Feststellung dieser Verhältnisse genauere und mehrfache Analysen und Gewichtsbestimmungen nothwendig, als wir sie gegenwärtig haben.

Mancher Dimorphismus lässt sich vielleicht in dieser Art erklären, dass nämlich dimorphe Substanzen mit einer verschiedenen Anzahl der Atome ihrer Mischung krystallisiren. Wenn z. B. der Braunit $\dddot{\bar{M}}n$ in quadratischen Pyramiden, das Eisenoxyd und die Thonerde in Rhomboëdern krystallisiren, so wäre es möglich, dass der Braunit eben nicht $\dddot{\bar{M}}n$, d. h. nicht 1 Atom $\dddot{\bar{M}}n$ vorstellt, sondern mehrere solche Atome, dass er also irgend ein m($\dddot{\bar{M}}n$) wäre, wenn andererseits das Eisenoxyd und die Thonerde als 1 At. $\dddot{\bar{F}}e$ und 1 At. $\dddot{\bar{A}}l$ gelten; denn dass bei der gewöhnlichen Berechnung des Atomvolumens von $\dddot{\bar{M}}n$, dieses mit dem des Eisenoxyds übereinstimmt, beweist natürlich noch nicht, dass der Braunit nur 1 At. $\dddot{\bar{M}}n$, wir haben das bisher nur so angenommen. Wäre er aber z. B. 3 At. $\dddot{\bar{M}}n$, so fände man die Dimorphie nicht so seltsam, denn dann hättte er nothwendig ein anderes Atomvolumen als $\dddot{\bar{F}}e$.

So nehmen wir gegenwärtig den Arragonit wie den Kalkspath als $\dot{C}a\ddot{C}$, wenn aber der Arragonit 5 ($\dot{C}a\ddot{C}$) wäre, so bekäme er das Atomvolumen des Bournonits, mit dem er nach G. Rose gleich krystallisirt, wir könnten aber auch den Arragonit = 10 ($\dot{C}a\ddot{C}$) setzen, den Bournonit dann zu 2 Atomen genommen und die Antimonsilberblende zu $\frac{1}{5}$ At., unter der Voraussetzung, dass letztere mit dem Bournonit allgemein stöchiometrisch gleich wäre etc. Aehnlich verhält es sich beim Staurolith und Disthen. Die Mischung $\dddot{\bar{R}}_2\dddot{S}i$ kommt bei beiden vor, eben so die Mischung $\dddot{\bar{R}}_5\dddot{S}_4$. Wir haben gesehen, dass ein Staurolith von der Formel $\dddot{\bar{R}}_2\dddot{S}i$ isomorph werden kann mit einem Staurolith von der Formel $\dddot{\bar{R}}_5\dddot{S}i_4$, wenn er nämlich 3 Atome von $\dddot{\bar{R}}_2\dddot{S}i$ oder 3 ($\dddot{\bar{R}}_2\dddot{S}i$) vorstellt, weil 3 ($\dddot{\bar{R}}_3\dddot{S}i$) und $\dddot{\bar{R}}_5\dddot{S}i_4$ im Atomvolum annähernd zur Isomorphie gleich werden. Finden sich nun dieselben Mischungen bei Disthen, der wesentlich verschieden krystallisirt, so mögen sie in diesem Mineral

nach einer andern Anzahl von Atomen enthalten sein z. B. zu 6 ($\dddot{\text{R}}_2\dddot{\text{S}}\text{i}$) und 2 ($\dddot{\text{R}}_5\dddot{\text{S}}\text{i}_4$), denn so würden die Atomvolumen solcher Disthene unter sich wieder verhältnissmässig gleich, aber sie würden verschieden sein von denen der analog zusammengesetzten Staurolithe. Natürlich verhielte es sich eben so mit dem Trimorphismus, wie er z. B. bei der Titansäure beobachtet ist, und überhaupt mit dem Polymorphismus gleicher Mischungen.

Es lassen sich zur Zeit nur Andeutungen hierüber geben und erst wenn grössere Reihen wohl gekannter Krystalle vergleichbar werden, mag eine bestimmte Entscheidung erfolgen, in wie weit diese Andeutungen gelten können, denn allerdings ist es eine Nothwendigkeit, dass ein und dasselbe Volumen in derselben Form erscheine.

Das Resultat gegenwärtiger Erörterungen lässt sich in Kürze vielleicht so aussprechen:

1) Es giebt Mischungen (im engern und weitern Sinne), welche krystallographisch und stöchiometrisch äquivalent sind. Auf diese Mischungen bezieht sich der *monomere Isomorphismus.*
2) Es giebt Mischungen, welche krystallographisch, aber nicht stöchiometrisch äquivalent sind. Auf diese bezieht sich der *polymere Isomorphismus* (mit dem Heteromerismus).
3) Die Isomorphie im Allgemeinen hat ihren Grund in der annähernden Gleichheit der Atomvolume der betreffenden Mischungen. Sind die Atomvolume zweier oder mehrerer isomorpher Mischungen nach ihrem einfachen Atomgewichte berechnet nicht gleich, so ist damit angezeigt, dass sie polymer isomorph sind und nicht einer gleichen, sondern einer ungleichen Anzahl von Atomen entsprechen. Es kommt dann einer jeden diejenige Anzahl von Atomen zu, nach welcher die Atomvolumen gleich werden.
4) Die Dimorphie, Trimorphie etc. kann ihren Grund in manchen Fällen darin haben, dass dimorphe Krystalle nicht dieselbe absolute Anzahl von Atomen ihrer sonst gleichen Mischung einschliessen, dass daher ein solcher

Krystall des einen Krystallsystems von der Mischung (M), in einem zweiten m (M), in einem dritten m' (M) etc. sein kann, wobei m, m' die Anzahl der constituirenden Atome angeben.

LIV.

Ueber die Anwendung des chromatisch-polarisirten Lichtes für mikroskopische Verhältnisse.

Herr Ehrenberg hat der Berliner Akademie Mittheilungen über seine diesen Gegenstand betreffenden Resultate gemacht, aus welcher das Folgende der in den Berichten der Akademie gegebene Auszug ist.

Im Mai vorigen Jahres ist der Akademie eine erste Reihe von Resultaten vorgelegt worden, welche mit Hülfe des chromatisch-polarisirten Lichtes durch das Mikroskop erlangt worden sind. Die wissenschaftlich nützliche analytische Wirkung dieser Methode hat sich zunächst in folgenden Verhältnissen weiter bestätigt, welche ich mich beehre im Detail vorzulegen, weil ich glaube, dass festgestellte einzelne Vergleichungspunkte die Untersuchungen solcher Art am schnellsten und sichersten fördern.

I. Ueber ein bisher unbekanntes Lichtbild und einen neuen Bildungstypus der Stärkmehlkörperchen bei den Pflanzen.

Das Stärkmehl ist eine der physiologisch wichtigsten organischen Substanzen. Jede neue Erkenntniss bisher unbekannter Eigenschaften und Charaktere, zumal wenn durch eine neue Beobachtungsmethode eine oder die andere ganze Reihe von Erscheinungen dabei in ein neues Licht treten, sind unzweifelhaft der besonderen Aufmerksamkeit werth. Prof. Schleiden hat in seinem fleissigen Werk: Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik, dritte Auflage, 1849. ganz neuerlich zuletzt eine Aufzählung der mancherlei Formen und Eigenschaften der Stärkmehlkörperchen zusammengestellt. Nach der Form werden sie in

3 Gruppen getheilt: 1) formlose Theilchen, 2) einfach geformte, 3) zusammengesetzte Körner. Die einfach geformten theilt er *a*) rundliche, *b*) flach gedrückte linsenförmige, *c*) ganz platte Scheiben, *d*) stabförmige, *e*) völlig unregelmässige. Die zusammengesetzten werden in

a) solche ohne deutliche Centralhöhle,
b) mit deutlicher Centralhöhle eingetheilt.

Die schönen von Biot entdeckten Wirkungen des chromatisch-polarisirten Lichtes sind in den Lehrbüchern der Botanik bisher noch unbeachtet geblieben. Diesen Lichteffekten zufolge, welche jedenfalls auf bemerkenswerthen Eigenthümlichkeiten der Natur dieser Körperchen beruhen, zerfallen sämmtliche Formen bisher in zwei Gruppen in

a) rundliche meist scheibenförmige Körperchen mit regelmässigem rechtwinkligem Farbenkreuz,
b) in längliche, ovale Körperchen, mit schiefem, ungleichschenkligen Farbenkreuz.

Gewisse Pflanzen entwickeln mehr die einen, andere die anderen Formen vorherrschend bei sich aus. Die Erscheinung eines Farbenkreuzes wurde als allgemeiner Charakter der Amylumkörnchen angesehen. Dr. Erlach hat die optische Erscheinung des Kreuzes aus der concentrischen Faltung der Körperchen zu erklären gesucht, so wie eine spiral gelegte Faser in gleichen Verhälnissen ein optisches Kreuz zeigt. Die spiralartig gefaltete Raspailsche Haut der Körperchen nehmen die neueren Forscher, auch Schleiden, nicht an, wohl aber zwiebelschalenartige Ablagerungsschichten.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich mir neuerlich ergeben, dass das chromatisch-polarisirte Licht ausser dem regelmässigen und dem schiefen Kreuze noch ein drittes, besondere Pflanzen charakterisirendes, Lichtbild macht, welches kein Kreuz ist, vielmehr parallele Längsbänder darstellt, die mit Nothwendigkeit auf ein besonderes Struktur- oder Substanzverhältniss schliessen lassen. Es giebt danach:

a) rundliche Amylumkörner mit rechtwinkligem Kreuz,
b) längliche mit unregelmässigem schiefen Kreuz,
c) längliche mit parallelen Längsbinden ohne Kreuz.

Die Amylum-Arten mit zusammengesetzten Körnern mit und ohne deutlichen Nabel bei *Sassaparilla* (Smilax Sass.), Ratanhia

(*Krameria triandra*) und anderen Wurzeln zeigen in jedem Theile der vieltheiligen Körner ein besonderes oft regelmässiges Kreuz, weshalb jedem einzelnen Theile der Körner, als besonderem Körnchen, ein besonderes Bildungscentrum zukommt. Das giebt nicht bloss eine neue Ansicht, sondern was viel wichtiger ist, einen positiven Grund für die Vorstellung von der wahren Entstehungsweise dieser Formen.

Diese verschiedenen Formen wurden in colorirten Zeichnungen vorgelegt.

Was den Grund der Erscheinung anlangt, so lässt sich folgendes feststellen. Diejenigen Amylumkörnchen, welche ein regelmässiges Kreuz bei polarisirtem Lichte zeigen, sind allemal solche, die sich der Kugelform oder platten Scheibenform sehr nähern und den *hylus* in der Mitte haben. Die Kreuzungsstelle des Farbenspektrums ist allemal, ohne Ausnahme, der Nabel (*hylus*, Centralhöhle) der Körperchen. Daher kommt es denn, dass man die Erscheinung des Kreuzes im Amylum unrichtig mit dem Farbenkreuz einer scheibenförmigen Faserspirale vergleicht, bei welcher sich das Kreuz allemal auf das wahre Centrum der Scheibe bezieht, während beim Amylum auch die regelmässig scheibenförmigen kreisrunden Körnchen, wenn sie den *hylus* seitlich haben, wie es bei Kartoffelmehl nicht selten vorkommt, dennoch ein ganz schiefes ungleichschenkliges Kreuz zeigen. Auch im rasch abgekühlten Glase und andern ähnlichen Verhältnissen ist das Kreuz in der Mitte, die Vergleichung beider Verhältnisse also nicht unbedingt statthaft.

Ferner wird man nun in solchen Fällen, wo ein *hylus* nicht sichtbar ist, durch die Kreuzungsstelle des Farbenspektrums mit Ueberzeugung der Ansicht beitreten können, dass jene Kreuzungsstelle den äusserlich unsichtbaren Nabel oder die Stellung des inneren Bildungscentrums des Körnchens genau anzeigt. So erläutert sich das nach Schleiden nabellose eckige Amylum von *Ficaria verna* und der *Saxifraga granulata* als excentrisch.

Ueberdiess wird man denn nun auch dadurch, dass die Amylumkörperchen mit schiefem ungleichschenkligen Kreuze sichtlich den *hylus* excentrisch führen, zu dem Schlusse geleitet, dass wohl die neu beobachteten parallelen Farbenbänder der stabartigen Körnchen einiger Pflanzenformen nur sehr langgestreckte schiefe Kreuze sein mögen, deren Centrum ganz ausser

der horizontalen Oberfläche liegt, die mithin nur halb sichtbar sind. Liegt nämlich der *hylus* weder auf der oberen noch auf der unteren Fläche, sondern gerade in der Längsaxe am Ende der Stäbchen, so wird man nie das auf ihn sich beziehende Kreuz sehen können, ausser in dem Falle, dass man bei aufrechter Stellung des Stäbchens senkrecht auf seine Längsaxe sieht. Ist nun aber das Hylus-Ende ohne Endfläche, zugespitzt, so wird man das Kreuz nie sehen können. Bei schräger Lage solcher Körperchen habe ich zuweilen dennoch die Convergenz der Bänder an einem der Enden mir deutlich machen können.

Hierdurch wird man denn zu dem Schlusse berechtigt, *dass ein Strukturverhältniss der Amylum-Körperchen am Farbenkreuze wesentlich mit betheiligt ist.*

Am schönsten ausgeprägt ist die kreuzlose Bildung des Amylums bei 300maliger Vergrösserung im Rhizom der *Alpinia* (*Maranta*) *Galanga*, der sogenannten Galgantwurzel. Man erkennt sie aber auch deutlich in der Zitwerwurzel (*Curcuma Zedoaria*), wie im Ingwer (*Amomum Zingiber*), dessen ovale Körner kein Kreuz zeigen, aber den *hylus* stets im spitzen Ende zu führen scheinen *).

Die schiefen Kreuze sind sehr schön im Kartoffelstärkmehl auch bei *Maranta obliqua* im Rhizom.

Die regelmässigen Kreuze sind besonders schön im kreisrunden grossen Amylum der Rhabarberwurzel, klein im Weizenmehl.

Von den polygonischen eckigen Formen zeigte mir die Chinawurzel (*Smilax China*) die schönsten regelmässigen Kreuze.

Hierbei wurden die Zeichnungen des schönen optischen Farbenkreuzes in den Schuppen der *Shepherdia argentea*, der *Tillandsia usneoides* und anderer vorgelegt, um daran noch einige vergleichende Bemerkungen zu knüpfen.

---

*) Die unregelmässigen gelappten und ästigen Stärkmehlkörner, welche Schleiden aus *Dieffenbachia Seguine* Fig. 12. S. 184 der neuen Ausgabe seiner *Grundzüge* abgebildet hat, würde ich nicht für lebensfrische normale Bildungen halten, obwohl ich sie aus jener Pflanze nicht kenne. Dergleichen wunderliche unregelmässige Formen sind mir häufig in den alten Mutterknollen der Kartoffeln vorgekommen, wo sie offenbar im Auflösungszustande sich befinden, da das Amylum der alten Knollen allmählich von der neuen Pflanze ganz verzehrt wird.

Die rechtwinkligen nicht bei allen gleichgebauten Pflanzenschuppen vorkommenden prächtigen Farbenkreuze sind ebenfalls ganz deutlich, wie beim Amylum, nur dann regelmässig, wenn das organische Bildungscentrum der Schuppe in der Mitte ihrer Fläche ist. Das auffallend unregelmässige Farbenkreuz in den Schuppen der *Tillandsia* erläutert dies deutlich. Es geht in die gebogenen Strukturverhältnisse der Schuppe mit ein und der stark excentrische Nabel bildet das Centrum. Dass aber die organische Struktur für sich allein durh Anordnung der häufigen Zellen das Bild nicht bedingt, ergiebt sich eben daraus unzweifelhaft, dass beim Oelblatt, *Rhododendrum, Myrica,* diese gleiche Anordnung kein Bild giebt.

Daher liegt der Schluss nahe, dass irgend eine doppeltbrechende Substanz die Zellen der bildführenden Schuppen überziehen oder auskleiden möge, welche den bildlosen fehle. Dass diese Substanz formloses Amylum sei, wird wahrscheinlich, zumal es durch Säure entfernt werden kann. Dennoch kann deshalb die Substanz kein Amylum sein, weil sie durch Erhitzen der Schuppen nicht verändert wird, während geröstetes Amylum in Dextrin verwandelt, und damit sogleich, dem Gummi ähnlich, einfach lichtbrechend wird, wodurch das Farbenkreuz verloren geht. Auch beim verkäuflichen Amylum der Yamswurzel (*Dioscorea sativa*) erkennt man kein Farbenkreuz, weil es geröstet (Dextrin) ist.

Folgende Punkte scheinen demnach jetzt der Aufmerksamkeit der Physiologie beim Amylum sehr werth:

Schwerlich ist es, wie bei unorganischen Dingen, ein blosses Spannungsverhältniss, welches verschiedenen lebenden organischen Substanzen die Fähigkeit giebt, bald einfach-lichtbrechend bald doppelt-lichtbrechend zu sein. Da die doppelte Lichtbrechung im Amylum und in den Pflanzenschuppen durch Bersten bewirkenden Druck nicht verändert wird und ein constanter Charakter des Amylums und gewisser Pflanzenschuppen ist, so erscheint die Vergleichung mit den physikalischen Apparaten, rasch abgekühltem Glase und dergl. keine richtige Vergleichung zu sein. Vielmehr würde ich, den Erscheinungen zufolge, geneigt sein, mir das Amylum in den Stärkemehlkörnern und die doppelt-lichtbrechende Substanz in den Pflanzenschuppen als in einem sehr fein krystallinischen Zustande geordnet zu denken,

etwa so wie bei Erbsensteinen, Perlen, die Kalknadeln concentrisch geordnet sind. Die Beziehung dieser Ordnung auf das Bildungscentrum scheint mir manches sonst Unerklärliche zu erläutern, da ohne ein solches Verhältniss die überall individualisirten optischen Bilder das Individuelle verlieren und den allgemeinen optischen Gesetzen verfallen müssten. Gesehen sind dergleichen Krystallchen noch nicht. Dass aber z. B. Pflanzen- und sog. Thierwachs, wie Stearin, krystallinisch sind, was man auch nicht wusste, hat sich neuerlich durch das polarisirte Licht direkt feststellen lassen und ist ausser Zweifel gesetzt. Die Krystalle sind sehr fein nadelförmig, kürzer bei Wachs, länger, büschelförmig bei Stearin, bei beiden doppelt lichtbrechend, mithin dem irregulären System angehörig.

Gegen die krystallinische Natur der Amylumsubstanz könnte freilich folgender Versuch zu sprechen scheinen. Wenn ich trocknes Kartoffel-Amylum, mit oder ohne Wasser, auf einer Glasplatte zerdrückte, so verschwand das Lichtbild der betroffenen Körner; wenn ich aber dasselbe zwischen zwei geschliffenen Glasplatten mit dem von mir 1831 angegebenen ohne Reibung pressenden Quetscher so presste, dass nur alle grossen Körnchen klaffende Risse bekamen, welche das Innere blosslegten, so blieb alles, das Innere wie das Aeussere, schön farbig. Der alles dünn ausbreitende, zerquetschende Druck vernichtete überall die Farben. Ich hüte mich jedoch daraus zu schliessen, dass mithin die feinsten Theilchen einfach lichtbrechend sind, auch hüte ich mich zu schliessen, dass mithin durch Zerquetschen die Spannung vernichtet werde, da sie durch Bersten unbehindert fortbestände; vielmehr ziehe ich den Schluss vor, dass mithin die Farben nur bei einer gewissen Dicke der Schicht hervortreten, weil nämlich die dicksten Körner die lebhaftesten Farben zeigen.

Das Amylum im Safte der Beeren von *Rhamnus Frangula* (Saftgrün) zeigt ein schönes regelmässiges Lichtbild. Die sogenannten Amylum-Körner der Conferven, welche sich durch Jod blau färben, so wie die in Chlorophyll-Zellen oft befindlichen ähnlichen kleinen Körper zeigen kein Lichtbild. Ist das daher wirklich Amylum? Unkrystallinisches?

So wird das chromatisch polarisirte Licht viele neue Fragen zu erwecken und alte Fragen über das Organische zu lösen geeignet sein.

Ausser dieser speciellen Mittheilung erlaube ich mir noch folgende Uebersicht bisheriger Untersuchungen vorzulegen.

II. Uebersicht einer grösseren Anzahl organischer Elementar-Verhältnisse und unorganischer undeutlich oder nicht krystallinischer Substanzen bei chromatisch polarisirtem Licht.

Um zusammengesetzte Verhältnisse sowohl der Organismen als des Unorganischen in ihrer Erscheinung bei chromatisch polarisirtem Licht beurtheilen zu können, fehlt es bis jetzt noch an einer Basis, an einer Kenntniss des Verhaltens der Elementarstoffe. So wie sich, den früheren Mittheilungen zufolge, Infusorien-Kieselschalen, Quarzsand und, als vulkanisches Kiesel-Element, Bimsteinstaub, so wie deren Mischungen mit Kalktheilen durch Besonderheit des Verhaltens dieser einzelnen Elemente in den Gebirgsmassen und meteorischen Niederschlägen bis in die feinsten Fragmente erkennen liessen, so ist zu hoffen, dass noch viele organische und unorganische Verhältnisse eine unerwartete Erläuterung finden werden, sobald erst die hauptsächlichen Elementartheile einer optischen Unterscheidung zugänglich gemacht sein werden.

Zwei bisherige Lehrsätze: 1) dass alles Organische doppelt lichtbrechend sei und 2) dass alles Erdige amorph sei, sind zwar durch mikroskopische Beobachtungen schon mannigfach wesentlich beschränkt worden, allein es scheint auch möglich zu sein mit der neu gewonnenen Beobachtungsmethode immer tiefer in den organischen und unorganischen Bau eingreifende Verhältnisse festzustellen.

Das hierbei vorgelegte Verzeichniss ist nur ein Anfang solcher Untersuchungen, enthält aber schon sehr mannigfache, besonders solche Einzelnheiten, die ich für einflussreich in den Compositionen der Naturkörper halte. Es ist einerseits sehr leicht die Reihe zu vergrössern, andrerseits darf man flüchtigen Untersuchungen nicht viel trauen, weil nämlich etwas Schwankendes in manchen Verhältnissen der Natur liegt, während andere nie und nimmer schwankend, daher zu Regeln dienlich sind. Ich wähle nur *ein* Beispiel. Man hat gesagt, alles Organische sei doppelt lichtbrechend, aber erst in der späteren *Entwickelung* und Reife, nicht junges, sondern altes Zellgewebe

verhalte sich so. Ich bemerke dass dieser Lehrsatz allerdings oft gültig ist, allein nie hat jemand die Blutkörperchen in ihrem entwickeltsten Zustande doppelt lichtbrechend gesehen. Dieses organische Verhältniss ist also fest und sicher *ausgeschlossen*. So giebt es aber mehrere und sehr wesentlich einflussreiche. Die kleinsten Amylum-Körperchen welche neben den grossen liegen, verhalten sich diesen optisch völlig gleich. Optisch verschiedene in der Form sich gleichende Dinge hat man daher zuweilen allen Grund, für wesentlich verschieden zu halten, während es in anderen Fällen nur Entwickelungsverschiedenheit sein mag. Diess mit Genauigkeit zu unterscheiden ist die Aufgabe.

Wenn ich früher mittheilte, dass keins der lebenden polygastrischen Infusorien, auch bei vollendeter Entwickelung seines Organismus im ganzen Gewebe doppelt lichtbrechend sei, daneben aber die Anmerkung machte, dass in fossilen Verhältnissen einige Schalen doppelt lichtbrechend vorgekommen wären, die im Leben es nicht sind, so zeigte sich auch da wohl ein Schwanken des Verhältnisses, jedoch ein solches, das sich mit einer aus sehr vielen Beobachtungen abstrahirten Regel nicht in Widerspruch stellte. Aber selbst Widersprüche gegen solche Regeln sind in Lebensverhältnissen zu erwarten, deren Charakter eben die Veränderlichkeit und vielseitigste Nüancirung ist. *A potiori* wird es denn immer bei der Regel bleiben und die Abweichungen werden eben Ausnahmen von der Regel, gleichgültige Variationen oder Uebergriffe der Lebenskraft, oder Eingriffe der lebensfeindlichen Kräfte sein.

So bleibt zwar auch jetzt noch der Satz fest, dass die Räderthiere und polygastrischen Infusorien nie in ihrem ganzen Gewebe doppelt lichtbrechend sind; allein es haben sich einzelne Formen gefunden, bei denen einzelne Theile es sind und die man als Ausnahmen kennen und verzeichnen muss. Schon im vorigen Jahre bemerkte ich in meiner Mittheilung, dass nur die Kaumuskeln der Brachionen, kein anderer Theil ihres Gewebes, noch ihr Panzer, farbig erscheinen. Neuerlich haben sich noch einige Verhältnisse dazu gefunden. Einige Thierchen mit hornigem Panzer (*Peridinium Triceros* und *cinctum*) haben nicht in der weichen Substanz, aber in dem Panzer doppelte Lichtbrechung gezeigt. Auch einzelne Formen von *Closterium Trabecula* und *Euastrum margaritaceum* liessen schwache Farben

erkennen, während andere daneben liegende farblos waren. *Gallionella varians* im Biliner Halbopal, *Arachnodiscus Ehrenbergii**) Bailey, eine neue im Meere bei Californien lebende sehr schöne Scheiben-Bacillarie, zeigen in den Schalen schwache Farben. Bei schalenlosen Polygastern habe ich neuerlich nur im schillernden Stiele der *Epistylis pavonina* zweifelhaft Farben erkannt und in einer *Bursaria* des Froschdarmes. In beiden letzteren Fällen könnte das Schillern der Wimpern und der Oberfläche das Urtheil vielleicht irre leiten.

Dass die Nervenröhren doppelt lichtbrechend sind, aber nie das Nervenmark in diesen, ist gewiss bemerkenswerth. Wachs von Pflanzen (*Myrica*) und von Bienen ist nicht bloss deutlich doppelt lichtbrechend, sondern auch nun von mir als deutlich krystallinisch erkannt. So auch das erkaltete Stearin, welches in Henle's Allgemeiner Anatomie 1841 p. 112 als nicht krystallinischer Elementartheil und Hauptbestandtheil des Fettes des menschlichen Körpers aufgeführt ist, ist allerdings krystallinisch.

Gummi und Harz sind, wo sie nicht durch fremde Einschlüsse verunreinigt sind, dem unkrystallinischen Glase gleich einfach lichtbrechend.

Durch Erhitzen verwandelt sich Amylum in Dextrin, es geschieht aber oft unvollständig, daher lässt sich unvollkommenes Dextrin leicht optisch dadurch erkennen, dass noch viele Körner ihre doppelt brechende Eigenschaft haben.

---

*) *Arachnodiscus* ist ein neuer generischer Name gleichbedeutend mit dem von mir 1848 gegebenen Namen *Hemiptychus*. Da der Name *Hemiptycha* schon von Germar bei den Hemipteren gebraucht ist und der Name *Arachnodiscus* sehr glücklich die höchst zierliche Form des Körperchens bezeichnet, so scheint es zweckmässig Herrn Bailey's Namen für das Genus anzuwenden. Die frühere im Guano fossile Art würde dann *Arachnodiscus ornatus* heissen. Bailey's neue Art unterscheidet sich folgendermassen;

A. ornatus, disco subtilissime granulato (granulis in $\frac{1}{96}$''' 15–18) cellularum apparatu concentrico radiis 29, aequalibus. Diam. — $\frac{1}{10}$'''.

A. Ehrenbergii B., disci granulis gemmaceis majoribus (in $\frac{1}{96}$''' 10—12 in seriebus concentricis, cellulis concentricis nullis, radiis 20-31 aequalibus, interjectis saepe brevioribus. Diam. — $\frac{1}{96}$'''. Vidi 8 specimina. Puget Sound, California.

Eine dritte Art soll bei Japan im Meere leben.

Meiner früheren Untersuchung nach war versteinertes Holz einfach lichtbrechend, ich hatte also nur in Opal ganz verwandeltes gesehen, ungeachtet ich viele Verschiedenheiten geprüft hatte. Neuerlich hat sich ganz doppeltbrechendes Fichtenholz als Versteinerung aufgefunden. Geglüht bis zu völliger Weise verlor es die Eigenschaft nicht. Ich kenne dergleichen aus den Karpathen*)

Dass Meerschaum und Reaumursches Porcellan krystallinisch farbig, ächtes Porcellan farblos ist, dass man im Siegellack das krystallisirte Wachs von dem unkrystallinischen Harz sehr leicht bis zur Quantität der Mischung unterscheiden kann, sind Beispiele von Abstractionen, welche die beigehende Tabelle in mannichfacher Art erlaubt.

A. Unorganische undeutlich oder anscheinend nicht krystallinische Substanzen in ihrem Verhalten gegen das chromatisch polarisirte Licht.

Farben gebende (fein krystallinische?)		Farblos bleibende (oft amorphe?)	
Achat	+		
Jaspis-Achat	+		
Moos-Achat (die moosartigen Figuren farblos)	o+		
Asbest	+		
		Bergmehl von Eger	o
		— von Klieken	o
		— v. d. Bermuda-Ins.	o

*) Ganz neuerlich hat sich solch doppelt lichtbrechendes versteinertes Fichtenholz in der Braunkohle bei Friesdorf (Bonn) am Rhein gefunden und auch (in der Steinkohle?) zu Buchau bei Neurode in Schlesien. Durch Glühen wird das rheinisch erst schwarz, dann ganz weiss, behält aber die optischen Farben. Giebt es demnach ausser dem in Opal verwandelten Holze noch ein organisches Silicat als solches, oder ist diese Art ein Quarz ohne Krystallform und ohne Structur des Quarzes (Quarzholz)? Wenn Opal amorphe Kieselerde ist, so kann das doppeltlichtbrechende versteinerte Holz wohl nicht auch amorphe Kieselerde sein. Vergl. Hyalit.

Bergmilch von Lischkau	+		
Bergpapier von Vallecas	+		
Bergseife, weisse, v. Rebenstein	+		
Bergseife, schwarze, aus Gallizien	+		
		Bergseife, rothe, von Gotha	o?
		Bernstein (rein o)	o+
Beryllerde aus dem kohlensauren Salze, im Porcellanofen geglüht (H. Rose)	+		
		Bimstein	o
		Bolus von Bari in Mittel-Afrika	o
Carneol von Idar	+		
Chrysopras	+		
Cimolit von Argentiera	+		
Dolomit (von Castelamare)	+		
— (von Roche nitrifère, Neapel)	+		
		Dysodil von Syracus	o
		— von Geistingen	o
		— von Rott	o
		— vom Westerwald	o
Faserkalk von Devonshire	+		
Feldspath im Granit (formlos)	+		
Feuerstein der Kreide von Brighton	+		
Feuerstein (dendritischer!)	+		
— von Wismar	o+		
Formsand, grauer, von Fürstenwalde bei Berlin	+		
Formsand, rother, von Birmingham	+ +		
Galmey aus Sibirien (weiss, fasrig)	+ +		
		Gelberde aus Sachsen	o
		— vom Ural (Traganai)	o
		— v. Brachberg im Harz	o
		Glas	o

Gips (fasrig +
— (blättrig) +
— (körnig) +?
Glimmer im Granit, schwarzer +
— — goldfarbner +
sibirischer Tafelglimmer +

Hornblende +?
Hornstein d. Kohlengebirgs im Plauensch. Grunde +
— v. Maddison, Nord-Amerika +
Hyalith +
Jaspis, ägyptischer +
Kalkguhr v. d. Baumannshöhle +
— von Wunsiedel +
Kalkstein, dichter aus Thüring. +
Kaolin +

Kohlenkalk vom Onega-See +

Korund (formlos) +
Kreide von Dänemark +
— von England +
— von Frankreich +
— von Rügen +

Gelberde von Sachsen o
— von Ural (Traganai) o
— vom Brachberg im Harz o
Glas o

Halbopal von Bilin o+
— von Luschitz o+
— von Kosemitz o+
Hornblende o?

Kieselguhr von Berlin o
— von Franzensbad o
— von Lüneburg o
Kieselsinter von Malkan (Kamtschatka) o
— vom Geyser o

Kollyrit o+

Lemnische Erde	+		
Lenzinit	+		
		Leuzit	o
Luftblasen (eingeschlossene L.)	+		
		Lydischer Stein der Steinkohle in Potschappel	o
		Marecanit-Staub von Ochotsk	o
Marmor	+		
Meerschaum von Eskischeher in Anatolien	+!		
— von Vallecas	+!		
		Mergel von Aegina	o+
		— von Caltanisetta	o+
		— von Barbados	o+
		Meteormasse von Alais	o+
		— vom Cap	o+
		Meteorstaub, atlant., 1834	o+
		— aus Italien 1803	o+
		— aus Schlesien 1848	o+
Meteorstein von Erxleben	+		
— von Nordhausen	+		
Mondmilch von Nanterre	+!		
		Moya von Quito	o+
		Obsidian von Island	o
		— v. Mexiko (mit Luftblasen)	o+
Onyx	+!		
		Opal (Edel-)	o
		— (Feuer-)	o
		— (— mit Krystallen porphyrartig erfüllt)	o
		— (gemeiner)	o
		Palagonit von Island	o+
		Perlmutter, künstliche, aus England	o
Phonolith	+o		
		Polirschiefer von Cassel	o+

	Polirschiefer von Planitz o
	— von Zante o+
	Polycystinen-Mergel v. Barbados o
	Porcellan, chinesisches und ächtes o
Porcellan-Erde von Aue (Meissen) +	
— v. Halle (Berlin) +	
— v. Meissen +	
Porcellan-Glas (Reaumursches) +	
Quarz, formlos im Granit +!	
Quarzsand der Mark (Berlin) +	
— der Ostseeufer +	
— der Nordseeufer +	
— d. portugies. Küste +	
— von Syrien +	
— von Ibo, Ost-Afrika +	
— von Indien +	
	Quecksilber, flüssiges, zwischen geschliffenen Glasplatten gepresst o?
	Raseneisen aus Finnland o?
	Saugschiefer von Bilin o
	Schwefelkies (Staub) o?
	Schwimmstein von Paris o
	— v. Berlin (Geschiebe) o
	Sodalit, formlos o
	Steinkohle (Kieseltheile ders.) o
Steinmark aus Ceylon +	
— von Elba +	
Steinsalz, weiss (Berchtesgad.) +	
	Steinsalz, roth (Berchtesgad.) o
Stinkstein +	
	Surturbrand (Island) o+
	Tabachir aus Pondichery o
Thon, weisser, vom Amazonas +	
— — von Bunzlau +	

Thon, weisser, von Bonstedten	+			
— rother, vom Amazonas (mit rothen Körnchen)	+			
— — von Nissa	+			
Trachyt von Zimapan (Muttergestein des Feueropals)	+ !			
Trachytthon v. La Paz (essbarer)	+			
		Tripel v. Griechenland	Biolithe	o
		— v. Tripolis (Oran)		o
		— v. Patagonien		o
		— v. Virginien		o
		— v. Oregon		o
Turkis	+			
Versteinertes Holz	+			
		Versteinertes Holz (Opal)		o
Vivianit	+			
Vulkanische Asche (Berl. Mus.)	+			
		Vulkanische Asche von Island 1842		o
Walkerde von Derbishire	+			
		Zinnober (zerriebener)		o?

Wenn sich auch Einiges von diesen Verhältnissen *a priori* schon erkennen liess, so ist es doch mit Anderem nicht der Fall, und daher ist erfahrungsmässige Kenntniss nothwendig.

Kunstprodukte.

Siegellack (das vorherrschende Harz, Zinnober oder Russ o, das Wachs +)	o +	Emaille (farbige Glasflüsse) purpur, dendritisch	o
		grün	o
Wohlfeiler Carmin, enthält Amylum	o +	blau	o
		Collodium	o
Wohlfeiler Mehl-Zucker, enthält Amylum	o +	Schiessbaumwolle	o +
		Dextrin (aus Mehl)	o +
		Chinesische Schminke (Pflanzenfarbe)	o

Organische Substanzen in ihrem Verhalten gegen chromatisch-polarisirtes Licht.

Pflanzenstoffe.

1. Einfache Lichtbilder oder keine.

tets oder in der Reife mit Lichtbild.

rn	+
e in vielen Pflanzen-	
len	+
nen, junger Samen	+
webe der Spongien	+
rn	+
r (krystallinisch)	+
uk, geronnen	+
mmi (wohl unrein)	o +
thebaicum (schwach)	+?
sern	+
lithis acicularis, im	
lbopal von Bilin	+
krystallinisch), *Myrica*	+
ebe (nicht der *nucleus*)	
ht alles	+
entglaster Bonbon	
uch im Süssholz)	+

b) Stets ohne Lichtbild.

Asa foetida	o
Balsame	o
Bernstein (reiner)	o
Blätterkohle (Dysodil)	o
Blüthenstaub von Fichten im Dysodil	o
Chlorophyll	o
Chelidonium-Milch	o +
Dextrine	o
Dysodil	o
Euphorbien-Milch (enthält Amylum-Körner)	o +
Feigenbaum-Milch	o
Gummi Arabicum	o
Gummi Guttae-Milch	o
Harz (Fichten-)	o
Hefe (*Mycoderma*)	o
Inulin	o
Indigo	o
Kautschuk, frischer Saft	o
Kuhbaum-Milch	o
Kieseltheile aus Pflanzen	o
(Alle frischen Kieseltheile der Pflanzen sind unkrystallinisch!)	o
Kreuzbeerensaft (Saftgrün) (enthält viel wahres Amylum)	o +
Manna vom Sinai	o
Myrrha	o
Oel, fettes	o
ätherisches	o

Opium thebaicum, ächtes	0?
Pflanzenschuppen, einige (*Olea, Rhododendrum, Myrica*)	0
Phytolitharia (Kieseltheile, auch Spongolithen und *Geolithia*)	0
Russ	0
Schimmel und Pilze:	
Boletus Pini	0
Clavaria herbarum	0
Aecidium Violae	0
— *Anemones*	0
Helmisporium velutinum	0
Monilia Piceae	0
Mycoderma Cerevisiae (Hefe)	0
Penicillium glaucum	0
Peziza pulchella	0
Puccinia Anemones	0
Rhizopus (*Mucor*) *nigricans*	0
Sclerotium Clavus	0
Sphaeria fusca	0
Tremella Urticae	0
(Diese alle sind in allen Theilen, auch den Samenschläuchen und Samen, farblos.)	
Terpentin	0
Zellkerne der Pflanzenzellen	0
Zucker, glasiger Bonbon	0

2. Prächtige zusammengesetzte Lichtbilder bei Pflanzen.

a) mit centralem Kreuz:

Pflanzenschuppen:

Elaeagnus angustifolia	+
Hippophaë rhamnoides	+
Sheperdia agentea, alia	+

b) mit excentrischem Kreuz:

Pflanzenschuppen:

Tillandsia usneoides	×

Pflanzenhaare:

Elaeagnus orientalis +
Croton
Hedera Helix alia

Stärkmehl:

einfache Körner:

Amylum Tritici +
Orizae +
Zeae +
Avenae +
Hordei +
Secales +
Orchidis +
Baccarum Rhamni Frangulae +
Radicis Rhei +
— *Ipomoeae Jalapae* +
— *Smilacis Chinae* +
— *Colombo, (Cocculi palmati)* +
Saxifragae granulatae +
Ficariae vernae +

zusammengesetzte Körner:

Amylum Radicis Smilacis Sassaparillae +
— *Ratanhiae, (Krameriae triandrae)* +

Pflanzenhaare:

Berteroa incana ×

Stärkmehl:

Amylum Solani tuberosi ×
Marantae obliquae ×
Fritillariae imperialis ×
Lathraeae Squamariae ×

c) mit parallelen Längsbändern ohne Kreuz:

Stärkmehl:

Amylum Alpiniae Galangae =
Curcumae Zedoariae =
Calami aromatici =
Amomi Zingiberis =

Thierstoffe.

1. Einfache Lichtbilder oder keine.

a) stets oder in der Reife mit Lichtbild:

Eidotter (gekocht) +
Eiweiss (gekocht) +

b) stets ohne Lichtbild:

Blut ○
Butter

Eischalenkalk +
Fibrin (trocken) +
Haare +
Muskelfasern +
Nervenröhren +
Sehnenfasern +
Stearin +
Talg (Rind) +
Wachs (Biene) +
Zellgewebe o+

Eidotter (frisch) o
Eiweiss (frisch) o
Fett o
Fibrin (frisch vom Frosch) o
Galle o
Knochenkalk o
Leim o
Lymphe (Frosch) o
Milchkörperchen o
Moschus (russischer) o
Nervenmark d. Nervenröhren o
Pigment der Augen (Frosch) o
Sepia (Tusche) o
Zibeth (der *Viverra Zibetha*) o

Polygastern.

Arachnodiscus Ehrenbergii, Schale +
Arcella aculeata, Schale +
vulgaris, Schale +
Bursaria Ranarum, schwach +
Closterium Trabecula o+
Difflugia areolota, Schale +
Epistylis pavonina, Stiel +?
Euastrum margaritaceum o+
Gallionella varians im Halbopal von Bilin +
Peridinium Triceros o+
cinctum o+
Pinnulariae maiores species (in fossilen Verhältnissen, umgeändert?) o+

Actinophrys Eichornii o
Arthrodesmus quadricaudatus o
Amphileptus Fasciola o
Bursaria vernalis o
Chilomonas destruens o
Colacium stentorinum o
Colpoda Cucullus o
Dinobryon Sertularia o
Epistylis plicatilis o
Loxodes Bursaria o
Micrasterias Boryana o
Monas prodigiosa o
Ophrydium versatile o
Paramecium Aurelia o
Peridinium der Feuersteine o
Spirostomum ambiguum o
Stentor caeruleus o
niger o
Mülleri o
polymorphus o
Roeselii o
Volvox Globator o.

		Uroleptus Filum	o
		Xanthidium der Feuersteine	o
		Alle die zahlreichen Species der Kieselschalen, lebend und fossil, mit geringen Ausnahmen der letztern	o

Räderthiere.

us urceolaris, Kiefermuskel	+	*Brachionus var. spec.*	o
kein Theil, nicht die		*Callidina rediviva*	o
, nicht die Schale.)		*sexdentata*	o
		octodentata	o
		elegans	o
		Conochilus Volvox	o
		Hydratina senta cum ovis	o
		Monocerca Rattus	o
		Monostyla cornuta	o
		Philodina roseola	o
		Rotifer vulgaris	o

Akalephen.

der Augen bei *Medusa aurita*	+!	*Medusa aurita* (in allen weichen Theilen)	o
		Mammaria scintillans	o
		Nesselorgane	o

Spinnen, Insekten und Krebse.

m opalinum	+	Insektenflügelhaut samt Behaarung	o
ler *Entomostraca*	+	Schmetterlingsschüppchen	o
en	+	Tracheen, luftleer	o?
enfäden	+		
cabiei, Haare	+		
tus Hufelandii,			
Kiefer	+		

Würmer und Polypen.

a fluviatilis	+o	*Anguillula Aceti*	o
jung farblos)		*Antipathes* (Horngerüst)	o

Spermatozoa (angetrocknet)	+	*Hyalonema* (Kieselfäden)	o
(frisch schwach farbig)		*Hydra,* in allen Theilen	o
Zoolitharia (die Theile des Kalkgerüstes)	+	*Polycystina*	o

Mollusken und Polythalamien.

Sämmtliche Kalktheile der Mollusken und Polythal. - Schalen, Perlmutter, Perlen	+

Wirbelthiere.

Federn (Kiel +, Fahne o?)	o+
Fischschuppen *)	+

Das übrige wie vorn und beim Menschen.

Mensch.

Haare	+	Blutkörperchen (auch Cholera-)	o
Knorpel- und Knochengewebe	+	Blutserum (flüssig u. congulirt)	o
Muskelfasern	+	Nervenmark	o
Nervenröhren	+	Knochenkalk (calcinirt)	o
Sehnenfasern	+	Speichel	o
Schleim (mit Luftstaub gemengt)	o(+)	Zahnschleim	o
Zellgewebe	o+	Ohrenschmalz (mit fremden farbigen Staubtheilen und Haaren gemischt)	o(+)

2. Prächtiges zusammengesetztes Lichtbild.

Mensch.

Centrales Kreuz:

Zirbeldrüsensand	+

Möge dieses freilich intensiv und extensiv weiter auszubildende Verzeichniss nur vorläufig mit Entschiedenheit feststellen, *dass es sehr viele vollständig entwickelte Verhältnisse im*

*) Ungeachtet die Bildung der Fischschuppen nicht ohne manche Aehnlichkeit mit der Bildung der Pflanzenschuppen zu sein scheint, so zeigten doch alle von mir untersuchten kein Kreuz. Dennoch vermuthe ich, dass es deren geben wird.

Pflanzen-, Thier- und Menschenkörper giebt, welche kein Lichtbild zeigen und sich dadurch unterscheiden lassen.

LV.

Ueber das Verhalten des oxalsauren Kalkes.

Von

Alvaro Reynoso.

(Compt. rend XXIX, 527.)

Die häufige Bestimmung des Kalkes als Oxalat macht es nothwendig, dass man die Eigenschaften dieses Salzes möglichst vollständig kenne. Ich habe daher die Einwirkung löslicher Salze, welche unlösliche Oxalate geben, auf den oxalsauren Kalk untersucht. Dieser verwandelt sich unter dem Einflusse eines löslichen Kupferoxydsalzes in oxalsaures Kupferoxyd; die Flüssigkeit enthält sodann Kalk. Der Niederschlag, welcher durch 1 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. oxalsaures Ammoniak gebildet wird, löst sich vollkommen auf, wenn man Kupferchloridlösung auf ein Mal hinzufügt; durch lange Ruhe, Schütteln oder Kochen setzt sich oxalsaures Kupferoxyd ab; setzt man die Kupferlösung nach und nach zu, so bildet sich der oxalsaure Kalk in oxalsaures Kupferoxyd um, der Kalk in Chlorcalcium; das oxalsaure Kupferoxyd löst sich nicht wieder in einem Ueberschuss von Kupferchlorid. Ebenso wie der Ueberschuss von Kupferchlorid, wenn er gleich anfangs zugegen ist, die sofortige Bildung des oxalsauren Kupferoxydes verhindert, so auch einige andere Salze, z. B. Chlor-Natrium, -Calcium, -Ammonium. Sind diese zugegen, so löst sich der oxalsaure Kalk im Kupferchlorid, selbst wenn dies tropfenweise hinzugefügt wird. Vermeidet man nicht alle Erschütterungen so bildet sich oxalsaures Kupferoxyd, das sich übrigens auch nach einiger Zeit absetzt, ohne sich dann wieder aufzulösen.

Giesst man einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak in Chlorcalcium, und fügt dann die Kupferlösung hinzu, so tritt keine Auflösung des Niederschlags ein. Man erhält einen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxyd; ein lösliches Kalksalz

bleibt in der Flüssigkeit; ist ein Ueberschuss von Salmiak zugegen, so bleibt die Flüssigkeit lange Zeit klar und das Kupfersalz fällt nicht sogleich.

Wird oxalsaurer Kalk mit Lösungen der Salze von Silber, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Strontian, Baryt gekocht, so tritt Doppelzersetzung ein; ein oxalsaures Salz fällt nieder, und ein Kalksalz bleibt aufgelöst. Es wird der oxalsaure Kalk durch alle Metallsalze zerlegt, deren Basen mit Oxalsäure unlösliche Salze liefern. Je höher das Aequivalent des Metalles ist, desto leichter geht die Zersetzung vor sich.

LVI.

Analyse des Percylits.

H. J. Brooke erhielt (Phil. Magaz. XXXVI, 131) vor einigen Jahren ein himmelblaues Mineral in kleinen Würfeln, die von Gold begleitet waren und in einem aus Quarz und rothem Eisenoxyd bestehenden Muttergesteine sassen. Dieses Mineral war angeblich aus *La Sonora* in Mexiko. Dr. John Percy nahm die Analyse desselben vor. Bei gelindem Erhitzen ging die blaue Farbe in eine smaragdgrüne über, kam aber nach dem Erkalten wieder zum Vorschein. In einem verschlossenen Gefäss erhitzt, decrepitirt es und giebt ein wenig Wasser von sich, das Lakmuspapier nicht röthet. Es schmilzt darauf zu einer braunen Flüssigkeit. Vor dem Löthrohre in der äusseren Flamme erhitzt, wird die Flamme grün mit dunkelblauen Spitzen; auf Kohle in der inneren Flamme entstehen Metallkügelchen theils von dem Ansehn des Bleis, theils von dem des Kupfers oder einer Legierung von Kupfer und Blei. Mit Soda auf der Kohle in der innern Flamme erhitzt, entstehen ebenfalls Metallkügelchen, die sich ohne Rückstand in verdünnter Salpetersäure lösen. Jodkalium erzeugt mit dieser Lösung einen gelben Niederschlag. Ammoniak macht dieselbe blau. Chlorwasserstoffsäure fällt eine kleine Menge einer weissen Substanz, die sich in überschüssiger Salpetersäure nicht löst, am Lichte sich bräunt. Die Boraxperle wird in der äusseren Flamme blaugrün gefärbt, diese Färbung geht in der innern in Roth über. Die quantitative Analyse gab auf 0,84 Chlor, 2,16 Blei und 0,77 Kupfer, daraus folgt die Formel $Pb_2Cl + Cu_2Cl$. Die rationelle Formel aber ist nach Percy: $(PbCl + PbO) + (CuCl + CuO) + Aq$. Die geringe Menge Silber, die vorhanden war, wurde bei der Formel nicht berücksichtigt.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.







